НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОБУДУВАННЯ
ІМ. А.М. ПІДГОРНОГО

А.В. РУСАНОВ, В.В. СОЛОВЕЙ,
М.М. ЗІПУННІКОВ, А.А. ШЕВЧЕНКО

ТЕРМОГАЗОДИНАМІКА ФІЗИКО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В АЛЬТЕРНАТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

В ТРЬОХ ТОМАХ

ТОМ 1

ТЕРМОГАЗОДИНАМІКА ФІЗИКО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ В ВОДНЕВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

ПІД ЗАГАЛЬНОЮ РЕДАКЦІЄЮ
ЧЛЕНА-КОРЕСПОНДЕНТА НАН УКРАЇНИ А.В. РУСАНОВА

Харків 2018

УДК 621.438:669.85

Затверджено до друку вченою радою інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України
протокол № 9 від 20.09.2018 р.
Видання монографії приурочено до 100-річчя Національної академії наук України

Рецензенти: Б.І. Бондаренко, академік НАН України, доктор технічних наук, директор Інституту газа НАН України.
А.О. Костіков, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, заступник директора з наукової роботи Інституту проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України.
В.П. Шапорев, доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедрою ХТПЕ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»

Русанов А.В., Соловей В.В., Зіпунніков М.М., Шевченко А.А.
Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в альтернативних технологіях в 3-х т.: т. 1. Термогазодинаміка фізико-енергетичних процесів в водневих технологіях / під загальною редакцією чл.-кор. НАНУ А.В. Русанова; НАН України, Інститут проблем машинобудування. – Харків: Видавництво та друкарня «Технологічний Центр», 2018. – 336 с.

ISBN 978-617-7319-18-3

Розглянуто широке коло проблем, що відносяться до науково-технічного напряму «Воднева енергетика та екологічно безпечні технології». Наведено данні, щодо фізико-хімічних та теплотехнічних властивостей водню, як найбільш універсального екологічно чистого енергоносія та застосування його в сучасній енергетиці. На основі результатів фундаментальних досліджень в галузі термогазодинаміки, теплофізики, міцності й надійності конструкцій енергоустановок, розроблено концептуальні підходи до створення новітнього обладнання на основі водневих технологій з метою підвищення ефективності використання альтернативних енергоносіїв та відновлювальних джерел енергії. Викладено науково-технічні аспекти енергозберігаючої технології отримання водню в безмембранних електролиних системах високого тиску та запрпоновано термодинамічні цикли і схеми енерготехнологічних установок, що використовують водень як робоче тіло або екологічно чистий енергоносій. На основі результатів термогазодинамічного аналізу процесів енергоперетворення отримано кількісні характеристики впливу режимних і конструктивних факторів на їх енергетичну та екологічну ефективність.

Для фахівців енергетичного профілю, наукових співробітників, аспірантів і студентів енергетичних спеціальностей.

Іл. 103, Табл. 47. Бібліогр. список: 226.

ISBN 978-617-7319-18-3

ПЕРЕДМОВА

Енергоозброєність вважається одним з основних показників, які визначають рівень соціально-економічного розвитку суспільства, тому що від забезпеченості енергією залежать і обсяги виробництва, і його технічний рівень. У світі споживання енергії нині зростає надзвичайно високими темпами. Фактично потреби людства в енергії подвоюються кожні 10–15 років. Аналіз динаміки загальносвітового попиту на енергію показує, що при збереженні існуючої енергетичної політики, частка вуглеводневих палив у балансі первинних енергоджерел буде неухильно зростати, склавши до 2030 року 90 % приросту енергоспоживання. Як наслідок, обсяг міжнародного ринку вуглеводневих палив порівняно із 2000 р. збільшиться майже вдвічі. Істотне зростання споживання вуглеводневих палив призведе до значного ускладнення екологічної обстановки: викиди в атмосферу тільки діоксиду вуглецю (CO_2) у найближчі 20 років збільшаться на 70 %, тоді як, за даними Міжурядової комісії зі зміни клімату, для уникнення глобального потепління, викликаного парниковим ефектом, концентрація CO_2 в атмосфері за період 2020–2050 рр. має бути знижена на 50–60 %.

Вирішення окреслених проблем зумовлює необхідність кардинальної зміни енергетичної політики з метою скорочення споживання традиційних енергоносіїв – нафти, природного газу і вугілля. Високі темпи хімічного і теплового забруднення навколишнього середовища в результаті антропогенної діяльності, що роблять свій внесок у зміну клімату на Землі, актуалізують принципове обмеження подальшого розвитку енергетики на основі невідновлюваних джерел енергії і стимулюють до пошуку нових енергоресурсів, більш екологічно сумісних із навколишнім середовищем. Це зумовлює необхідність розробки ефективних методів енергозбереження та

втілення більш досконалих технологій використання енергетичних ресурсів, пошуку нових джерел енергії, які до цього не використовувалися, із подальшим отриманням на їх основі синтетичних енергоносіїв. Йдеться про синтез зручного для споживання штучного палива, що має високу екологічну сумісність із навколишнім середовищем.

У зв'язку з цим на особливу увагу заслуговує створення енергозберігаючих технологій і проведення структурних змін в енергетиці, спрямованих на збільшення частки енергії, виробництво якої не пов'язане зі споживанням вуглеводневих палив і викидами парникових і токсичних газів в атмосферу.

Дефіцит природних органічних палив у поєднанні із посиленням глобальних екологічних проблем зумовили підвищення інтересу до використання водню як універсального синтетичного енергоносія у стаціонарних і мобільних установках. Додамо, що саме завдяки необмеженим ресурсам для його отримання, високій енергонасиченості, технологічній гнучкості й екологічній чистоті процесів перетворення енергії за його участю, водень розглядається як найбільш перспективний енергоносій, що сприятиме вирішенню вищевказаних проблем у недалекому майбутньому.

Наразі етап наукового вивчення і розвитку концепції переходу «воднева енергетика і технологія – воднева економіка – воднева цивілізація майбутнього» в основних рисах вже завершено. У промислово розвинених країнах настав і бурхливо розвивається початковий етап комерціалізації водневої економіки, що супроводжується цілеспрямованою державною ідейною і фінансовою підтримкою.

Характеризуючи сучасний стан водневої енергетики, слід зазначити якісні зміни, що відбулися за останні десятиліття в цій галузі. Якщо раніше основна увага приділялася технологічним і енергетичним аспектам, то зараз на перший план виходять екологічні й економічні складові проблеми створення міжгалузевої інфраструктури, що забезпечує широкомасштабне використання водню. Цей процес не оминув і Україну, де

роботи з водневої енергетики віднесено до рангу пріоритетних цільових комплексних програм наукових досліджень Національної академії наук, що охоплюють широке коло питань, вирішення яких у комплексі забезпечує перехід на якісно новий рівень технологій виробництва, розподілу і споживання водню в енергетиці, промисловості і комунально-побутовій сфері.

Важливим елементом програми створення новітнього енергетичного обладнання і модернізації існуючого парку енергоустановок на базі водневих технологій є застосування методології термогазодинамічного оновлення робочих процесів в елементах енергетичних установок на основі результатів математичного моделювання, з використанням можливостей сучасних інформаційних технологій. Удосконалення техніко-економічних показників процесів трансформації енергії є невід'ємною складовою комплексної процедури, починаючи від вибору робочого тіла, формування послідовності процесів, що утворюють замкнений термодинамічний цикл, завершуючи операцією оптимізації конструктивних і режимних характеристик теплофізичних процесів при створенні енергетичного обладнання нового покоління.

Необхідність систематизованого висвітлення проблемних питань, пов'язаних із розрахунком, проектуванням і експлуатацією водневих установок, оцінкою їх впливу на навколишнє середовище, а також із вирішенням концептуальних проблем визначення їх місця у структурі сучасної енергетики спонукала авторів до написання монографії. Наведені результати можуть стати у нагоді при оптимізації інфраструктури ПЕК, а також створенні і модернізації енергоперетворюючих систем із новими якісними характеристиками, що відповідають сучасному рівню розвитку науки, техніки і технології у галузі енергетики. Низка питань питань, які розглядаються у зв'язку зі створенням і впровадженням водневих систем, а також можливість користування систематизованою інформацією, опублікованою в матеріалах, доступ до яких є обмеженим для широкого кола

читачів, дозволяють розглядати цю монографію як посібник для фахівців у галузі енергетики й екології при виборі й обґрунтуванні технічних і технологічних рішень, що забезпечують втілення енергоекологічного імперативу у сферу соціально-економічних відносин у сучасному суспільстві. При реалізації програми розвитку водневої енергетики не можна оминути й того важливого в практичному сенсі питання, як необхідність залучення до навчальних програм спеціальних курсів енергоекологічного спрямування при підготовці кадрів нової формації, здатних до стратегічного мислення у сфері довгострокового прогнозування соціально-економічного розвитку.

Вжиття комплексу освітніх і науково-технічних заходів, що входять до складу цільових програм державного регулювання в енергетичній сфері, разом із законодавчою підтримкою, спрямованою на зміну інфраструктури паливно-енергетичного комплексу, дозволить вирішити ряд життєво важливих соціально-економічних і політичних проблем та забезпечить підвищення стійкості функціонування енергетичної системи України шляхом переорієнтації її на власні енергоресурси. Інноваційні водневі технології покликані відіграти важливу роль у диверсифікації потоків енергоносіїв в інфраструктурі ПЕК, що суттєво зменшить залежність від імпорту вуглеводневих палив і надасть можливість поліпшити стан природного середовища в найбільш екологічно несприятливих територіально-промислових регіонах.

Слід зазначити особливу роль сучасних досягнень науково-технічного прогресу у розробці нових технологій, матеріалів і конструкцій для водневої енергетики, що дозволяє перейти до створення обладнання, яке має більш досконалі техніко-економічні показники. Важливим є те, що це обладнання може бути виготовлене вітчизняним виробником. Маючи у своєму розпорядженні виробничо-технічну базу і висококваліфіковані кадри, підприємства енергомашинобудівного комплексу здатні забезпечити випуск необхідної номенклатури виробів для

впровадження інноваційних водневих технологій в сферу енергетики. Для підприємств машинобудівного профілю це дуже важливо, оскільки разом із збільшенням кількості робочих місць з'являється довгострокова перспектива їх завантаження вітчизняними замовленнями на тривалий термін, що дозволить Україні зберегти статус країни, яка виробляє сучасне наукоємне обладнання.

На думку авторів, впровадження наведених у монографії технічних рішень сприятиме вирішенню проблем, які означено «Енергетичною стратегією України на період до 2030 року» на шляху виконання програми інтеграції вітчизняної енергетики в єдину загальноєвропейську енергетичну систему з внесенням інноваційної складової у вигляді водневих технологій як оригінального, а головне, ефективного підходу до скорочення споживання органічних палив і захисту навколишнього середовища.

ВСТУП

Розвиток енергетики базується на гіпотезі еволюційного характеру технологічних змін, що відбуваються у сфері виробництва, розподілу та споживання енергії. Згідно з прогнозом експертів Міжнародного енергетичного агентства, розвиток світового паливно-енергетичного ринку в найближчій перспективі здійснюватиметься за рахунок заміщення викопних палив (які забезпечують у цей час більш ніж 90 % потреби світового співтовариства в енергоресурсах) альтернативними паливами і поновлюваними джерелами енергії, у структурі яких важливе місце належить водню. Нестабільна ситуація в паливно-енергетичному комплексі України, пов’язана зі значними обсягами імпорту енергоресурсів, особливо в газовому секторі, є додатковим стимулом для прискорення темпів переходу до водневої економіки.

Оскільки запас природних органічних енергоресурсів обмежений, а в перспективі газ і нафта будуть дорожчати швидше, ніж вугілля і ядерне паливо, варто очікувати, що навіть досить енергоємні способи виробництва водню, такі як електроліз, можуть успішно конкурувати з традиційними енергоносіями за питомою вартістю енергії. При цьому економічний ефект збільшується в разі одночасного вирішення як технологічних, так і енергоекологічних проблем.

Однією з важливих складових проблеми водневої енергетики, вирішення яких має теоретичну і практичну значимість, є проведення комплексу фундаментальних, розрахунково-теоретичних і експериментальних досліджень теплофізичних і термодинамічних аспектів взаємодії водню з металами, що утворюють металогідриди.

На основі узагальнення результатів досліджень термогазодинаміки термохімічного стиску водню та електрохімічних характеристик водневих накопичувачів встановлено

кількісні характеристики впливу режимних і конструктивних факторів на коефіцієнт використання первинної енергії. Отримані дані дозволили надати рекомендації щодо вибору технологічних схем компоновки головних вузлів і профілювання проточної частини водневих газотурбінних енергоперетворювачів.

На підставі ексергетичного аналізу термодинамічних характеристик циклу, математичного моделювання й оптимізації робочих процесів як в окремих агрегатах теплоенергетичного встаткування, так і в установці в цілому розроблено основні теоретичні аспекти теорії і методи розрахунку комбінованих енергетичних систем із термохімічним стиском та електрохімічним водневим накопиченням енергії, що дозволило напрацювати рекомендації щодо їх інтеграції до технологічних схем промислових об’єктів.

Використання запропонованих термоелектрохімічних технологій і технічних рішень щодо створення нового типу електролізного й компресорного устаткування в комплексі з високоефективними турбоперетворювачами відкриває перспективи розробки широкого кола спеціалізованого енергетичного обладнання, експлуатація якого дозволить підвищити рівень освоєння низькопотенційної енергії, створить реальні передумови для зменшення обсягів використання органічного палива і, як наслідок, зниження техногенного впливу на навколишнє середовище.

У зв'язку з новими можливостями, які з'явилися завдяки досягненням науково-технічного прогресу, на теперішній час роботи в галузі водневих енерготехнологій переживають різкий підйом. Аналіз тенденцій розвитку паливно-енергетичного сектору економіки індустріально розвинених держав показує, що ефективним засобом вирішення енергоекологічних проблем є розширення сфер використання водню як універсального енергоносія і технологічної сировини. Такий підхід лежить в основі стратегічної концепції водневої енергетики і технології, реалізованої в рамках ряду міжнародних і національних програм

США, Канади, Німеччини, Японії, Ісландії, Китаю, Росії, України та інших країн.

У зв'язку з нагальною необхідністю технічного переоснащення енергетичної галузі шляхом створення нових, більш досконалих в економічному й екологічному плані технологій і обладнання, що використовують водень і продукти його згоряння, розробка нових методів розрахунку термогазодинамічних процесів, в яких беруться до уваги широкі можливості обчислювальної техніки є, безумовно, актуальною.

Від вірного вибору типу і послідовності термодинамічних процесів, раціональних значень параметрів робочого тіла в характерних точках циклу, а також достовірності результатів гідродинамічного розрахунку при визначенні форми профілів і конструкції лопаток робочих коліс залежить досягнення необхідної потужності енергоустановки та її високого коефіцієнта корисної дії. Разом із тим слід відзначити, що при всій досконалості власне обраного термодинамічного циклу його ефективність може бути зведена нанівець за рахунок незадовільних термогазодинамічних характеристик елементів енергетичного обладнання, в яких реалізуються термодинамічні процеси, що становлять фізичну основу застосовуваних методів перетворення енергії.

Це зумовлює необхідність більш повного врахування фізики теплових явищ при вирішенні практичних завдань, пов’язаних з рухом робочих тіл в широкому діапазоні зміни режимних параметрів у камерах згоряння і соплах теплових двигунів і в проточних частинах турбоенергоустановок різного функціонального призначення. У цих умовах доводиться мати справу з високими температурами і тисками, що викликають зміни теплофізичних властивостей газу, з руйнуванням в окремих випадках (плавленням і випаровуванням) твердої поверхні, випромінюванням тепла поверхнею тіла і самим газом, дифузією газів, що реагують між собою (наприклад, при горінні), і багатьма іншими фізичними й хімічними процесами, комплексний розгляд яких і забезпечує технічна термогазо-

динаміка. Це дозволить визначити термодинамічні параметри рухомого робочого тіла, які змінюються в процесі трансформації енергії в елементах систем, призначених для перетворення енергії потоку на механічну енергію, і розробити інженерно-технічні заходи щодо вдосконалення режимних і конструктивних характеристик новітнього енергетичного обладнання.

Глава 1 ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ В ЕНЕРГЕТИЦІ

Водень є основним компонентом не тільки міжгалактичного простору, а й складає основу туманностей, зірок і планет-гігантів сонячної системи: Юпітера, Сатурна, Урана, Нептуна та їх супутників. Останнім часом з'явилися повідомлення про існування 5 тис. водневих хмар діаметром близько 200 світлових років, маса яких більше сонячної в мільйони разів. Відомо, що водень становить всього 1 % маси земної кори, але саме він визначає геохімію нашої планети та є необхідною складовою для створення вуглеводневої форми життя і існування живої матерії.

Досвід розвитку світової економіки свідчить, що кожна базова структурна складова паливно-енергетичного комплексу в процесі історичного розвитку мала свої терміни становлення розвитку і існування. Іноді вона, як при використанні вугілля, вимірюється століттями, а іноді, наприклад, як у разі енергії атома, усього лише декількома десятиліттями. Прийнято вважати, що воднева енергетика виникла нещодавно. Дійсно, цей напрям в енергетиці як самостійна гілка сформувалась лише у другій половині XX століття. Між тим слід зазначити, що уперше водень у чистому вигляді був отриманий понад 250 років тому англійським хіміком Г. Кавендішем. Властивості цього газу були настільки незвичайні, що вчений прийняв його за легендарний флогістон («теплород») – речовину, яка за канонами науки того часу визначала температуру об'єкта. Він першим докладно описав його властивості та вивчив реакцію горіння водню в кисні. Відомі, хоча і не отримали свого часу визнання, аналогічні досліди Леонжа. Подібні результати експериментів французького хіміка А. Лавуазьє побачили світ в 1787 році, який довів, що отримана Г. Кавендішем речовина – звичайний, хоча і дуже цікавий хімічний елемент з дуже малою

щільністю, високою дифузійною здатністю і рядом інших унікальних властивостей. Свою назву водень дістав внаслідок того, що при горінні утворював не дим і сажу, а воду.

У 1816 р. Праут висунув гіпотезу про те, що всі хімічні елементи утворилися з водню. Згодом Резерфорду вдалося штучно викликати розпад атомів нерадіоактивних елементів в результаті чого утворювався водень, що підтвердило гіпотезу У. Праута.

Аж до кінця XIX століття отримання водню було справою досить складною. Добували його в мізерних кількостях шляхом розчинення металів у кислоті, а також при реакції лужних і лужноземельних металів з водою [1].

На початку 19 століття В. Петров (в історії його ім'я незаслужено пов'язують лише з винайденням ним електричної лампи) не тільки отримав водень шляхом електролізу води, а й розробив найбільший на той час електролізер, який сам і забрав. А в 1888 р. петербурзький професор Д. Лачинов сконструював вже перший промисловий апарат для отримання водню електролізом води. В тому ж році У. Крукс, розвиваючи древнє атомістичне вчення, припустив, що всі елементи утворилися шляхом ущільнення якоїсь первинної матерії, названої «протон». З тієї пори найменування протон перейшло до ядра атома водню. Водень слугував Н. Бору моделлю для підтвердження введених ним квантово-механічних принципів існування матерії. У 1929 р. Боніфер і Гартек показали, що звичайний водень має дві модифікації, які характеризуються різною орієнтацією вісі обертання протону і отримали назву пара- і ортоводню, властивості яких суттєво відмінні. Наприкінці 1931 р. Юрі, Брекуефф і Мерей відкрили ізотоп водню з атомною масою 2. Його назвали дейтерієм (D), (грецькою «другий»). Через чотири роки став відомий радіоактивний ізотоп, отримавший назву тритій (T) .

В подальшому італійці Арагао, Бендічоллі та Піаззоллі повідомляли про відкриття водню 4H, який дуже нестабільний і швидко перетворюється на тритій з виділенням нейтрона.

Нестабільність 4H була передбачена Брайтом і Мак-Інтошем в 1951 р.

Американський вчений Нефкенс відкрив ізотоп водню з масовим числом 5. Це ізотоп радіоактивний з дуже коротким періодом напіврозпаду та рівнем випромінювання набагато більшим, ніж має тритій. Незважаючи на досить просту атомну структуру водню і значний термін її вивчення, пошук його різновидів та дослідження властивостей триває до теперішнього часу, з кожним роком розкриваючи все нові та нові характеристики, що розширюють сферу його наукового та практичного застосування.

Після того, як виробництво електроенергії досягло промислових масштабів, з'явилася можливість отримання водню електрохімічним шляхом за допомогою електролізу, що забезпечило його різноманітне застосування, зокрема, в якості ефективного екологічно чистого енергоносія.

Ідея використання водню як палива має досить глибокі історичні корені. Ще в 1820 р. учений і інженер В. Сесіл у доповіді Кембріджському філософському суспільству запропонував використати водень як паливо, а в 1822 р. опублікував наукову статтю в журналі вказаного філософського суспільства «Про застосування газоподібного водню для створення рушійної сили в механізмах (in machinery)». У 1839 р. англійський вчений-хімік сер Уільям Роберт Гроув створив «гальванічну газову батарею» – новий електрохімічний генератор (паливний елемент), що дозволив отримувати електричний струм шляхом проведення електрохімічної реакції між воднем і киснем. Перший патент на двигун, який працював на суміші водню і кисню, був виданий в Англії в 1841 р. У Німеччині, в Мюнхені, у 1852 р. придворним годинникарем Х. Тейтманом був побудований двигун, що працював впродовж декількох років на суміші водню з повітрям.

У 1860 р. Ленуар Етьєн запатентував двигун внутрішнього згоряння, що працював на суміші повітря і світильного газу, до складу якого входило більше 50 % водню.

Ідея широкомасштабного використання водню, як штучного енергоносія, що отримується електролізом води, описана в науково-фантастичному романі Жуля Верна "Таємничий острів" (1874). Перші спроби її реалізації датуються 1920–1930 рр., коли в Канаді було освоєно промислове виробництво водно-лужних електролізерів і прийнято першу програму досліджень і розробок у галузі створення водневих енергосистем на основі первинної електроенергії, що виробляється на ГЕС. Ця програма виконувалася до 1936 року, після чого була згорнута внаслідок зміщення пріоритету канадського ринку енергоносіїв у бік споживання природного газу, великомасштабне освоєння запасів якого зробило цей енергоносій поза конкуренцією на довгі роки.

У 20–40 роки XX ст. неабияких зусиль європейські вчені й інженери докладали до адаптації теплових машин, у першу чергу двигунів внутрішнього згоряння, для роботи на альтернативних паливах, у тому числі водні. Результати, отримані переважно в Німеччині і Великій Британії, показали принципову технічну можливість практичної реалізації такого підходу. У 1920-х роках Г.Ф. Рікардо і А.Ф. Брустелл провели детальні дослідження роботи двигуна внутрішнього згоряння із зовнішнім сумішоутворенням на водневоповітряних сумішах. У цих роботах вперше було виявлено явище зворотного спалаху, яке в подальшому вивчалося багатьма дослідниками. Особливе місце в історії водневих двигунів посідають роботи Рудольфа Еррена, виконані в 1920–30-х роках. Він вперше застосував внутрішнє сумішоутворення в двигунах на водні, який безпосередньо подавався в циліндр, що істотно зменшило небезпеку виникнення зворотного спалаху. При цьому у двигуна зберігалася система подання основного палива, і він міг працювати на будь-якому паливі, а також на рідкому паливі з додаванням водню. Було показано, що використання водню при відповідній переробці паливної системи (перехід до внутрішнього сумішеутворення) дозволяє збільшити потужність двигуна на 10 % і більше. Застосування водню як добавки до

традиційного моторного палива дозволило підвищити економічність двигунів при одночасному зниженні шкідливих викидів в атмосферу. Вказані розробки, основний внесок в які зробив німецький інженер Р. Еррен (з кінця 1930 по 1945 рр.), проводилися у Великій Британії. Так, Р. Еррен переробив на водневе паливо декілька типів двигунів, у тому числі й дизельний, встановлений на автобусі «Лейленд». Експлуатувався він у передмісті Лондона. Крім того, Р. Ерреном був розроблений і випробуваний перший воднево-кисневий двигун внутрішнього згоряння (ДВЗ). Особливістю його роботи було те, що на такті впуску в циліндр подавалася суміш кисню з водяною парою, на такті стиску – водень. Водяна пара високих параметрів, що утворилася при згорянні, після розширення в циліндрі двигуна конденсувалася. Таким чином, двигун міг працювати без зовнішнього вихлопу, тобто був придатний для використання в підводних човнах. У цей же період у Німеччині увійшли в обіг автодрезини, двигуни яких працювали на водні, отриманому на централізованих заправних станціях шляхом електролізу води.

У період 1920–1940 рр. численні дослідження процесів згоряння водню в кисні і повітрі в різних умовах були проведені радянськими вченими школи Н.Н. Семенова, а також науковцями Німеччини, Англії, США. У цей же період почалося практичне використання водневих двигунів на дирижаблях фірми «Цепелін». В якості палива в двигунах використовувався водень, що заповнював гондолу дирижабля. У 1928 році відбувся успішний переліт такого дирижабля через Середземне море, що стало поштовхом до широкого використання дирижаблів у повітроплаванні впродовж подальшого десятиліття. Проте, в 1937 році з найбільшим у світі заповненим воднем німецьким дирижаблем під назвою «Гінденбург» сталася катастрофа, забравши життя 36 осіб. Масштаби катастрофи потрясли світ, і до психології людства увійшло поняття «Синдром Гінденбурга», що відбиває панічний страх перед непередбачуваною поведінкою водню, що затримало прогрес у

сфері практичного використання водню.

Цікаво відзначити, що в роки Другої світової війни дослідження і розробки у вказаному і суміжних напрямах навіть дещо інтенсифікувалися. Добре відомо, що в Німеччині в роки війни широко застосовувалося синтетичне моторне паливо, яке вироблялося шляхом гідрогенізації вугілля. З 1942 р. особливий інтерес до водневих розробок (автономна енергосистема для дизельного підводного човна, де паливом для підводного плавання слугують стислий водень і кисень) проявляє військово-морський флот Великої Британії.

У деяких країнах, відрізаних у роки війни від постачань нафти (Австралія), були розпочаті програми з великомасштабного виробництва водню і його використання в якості моторного палива. З післявоєнним відновленням постачань дешевої нафти ці програми було призупинено.

До числа успішних дослідів масового використання водню як палива в автомобільних двигунах внутрішнього згоряння слід віднести роботи, виконані в 1941 році інженер-лейтенантом Б.І. Шелищем у блокадному Ленінграді. Їм була проведена конвертація автомобільних двигунів ГАЗ-АА, які приводили в дію лебідки аеростатів повітряного загородження, і почала застосовуватися водневo-повітряна суміш з аеростатів, які втратили плавучість. Вміст повітря в них сягав 15–20 %, тому зворотний спалах міг призвести до вибуху. Для запобігання цьому Б.І. Шелищ застосував водний затвор, встановлений перед двигуном, і вжив низку інших технічних заходів, що забезпечували безпечну їх експлуатацію. З 1942 року водень з аеростатів, які втратили плавучість, став використовуватися і Московською службою ППО, зокрема, за роки війни більше 400 автомобільних двигунів було переведено для роботи на водневому паливі.

У 1944 році американські військові намагалися застосувати водень як ракетне паливо. Проте перешкодили цьому висока вибухонебезпечність газу і невідпрацьована технологія його використання, внаслідок чого у разі відхилення від нормальної

роботи двигунів або при протіканні утворювалася вибухонебезпечна суміш, що призводило до численних надзвичайних ситуацій. Із тієї ж причини американцям не вдалося у 50-ті роки минулого століття побудувати водневий літак, а в 70-ті, за часів першої нафтової кризи, – водневий есмінець.

Після Другої світової війни фундаментальні дослідження робочих процесів при розробці автомобільних двигунів на водневому паливі тривали, але активність їх проведення істотно знизилася. Дешева нафта і недооцінка екологічних наслідків бурхливого розвитку автотранспорту на вуглеводневих паливах не стимулювали вдосконалення водневих технологій в цій області.

З 1950 р. інтерес до водню поновився у зв'язку з успіхами в розробках паливних елементів (ПЕ). Хоча ПЕ винайдені ще в XIX столітті, але перші придатні до практичного використання зразки з'явилися на початку 1950-х років у Великій Британії і ФРН. Згодом (70–80-і роки) ці розробки мали велике значення для реалізації космічних програм США та СРСР, а пізніше (до середини 90-х років) їх розвиток призвів до корінного перегляду концепції водневих енергосистем, оскільки використання ПЕ дозволило істотно підвищити ефективність генерації електроенергії на стадії застосування водню кінцевими споживачами.

Таким чином, до другої половини XX століття висловлена Жуль Верном ідея відродилася на якісно новому рівні, вже не як смілива науково-технічна гіпотеза, а як життєва реальність, що через нові історичні умови трансформувалася в життєздатну концепцію екологічно чистої водневої енергетики (80-і роки). У 90-і роки почалася комерціалізація водневої техніки і технологій та настав етап входження водневих технологій в різні сфери економіки у рамках реалізації сучасного трактування концепції водневої економіки.

1.1. Сучасна структура виробництва і споживання водню

Більшість сценаріїв еволюціонування прогресу енергетики спирається на гіпотезу еволюційного характеру технологічних змін, що відбуваються у сфері виробництва, розподілу і споживання енергії. Згідно із прогнозом експертів Міжнародного енергетичного агентства, розвиток світового паливно-енергетичного ринку в найближчій перспективі відбуватиметься шляхом заміщення викопних палив (які забезпечують у цей час понад 90 % потреб світового співтовариства в енергоресурсах) альтернативними паливами і поновлюваними джерелами енергії, в інфраструктурі яких важливе місце належить водню [2] (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схематичне представлення концепції водневих енергосистем

Нестабільна ситуація в паливно-енергетичному комплексі України пояснюється тим, що значний обсяг енергоресурсів, особливо в газовому секторі, імпортується, а це є додатковим стимулом для прискорення темпів переходу до водневої економіки.

У зв'язку з тим, що Україна має значні запаси кам'яного і бурого вугілля (рис. 1.2), в якості перспективних технологій одержання водню варто розглядати методи, які засновані на парофазовій плазмохімічній конверсії водню з кам'яного й бурого вугілля, а також торфу. Особливу увагу заслуговує метод одержання водню шляхом підземної газифікації вугілля. У цьому

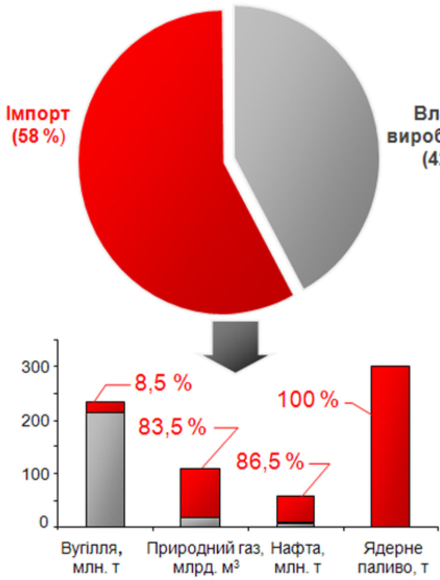


Рис. 1.2. Споживання первинних енергоресурсів в Україні

випадку його вартість зменшується у 2–3 рази порівняно з іншими технологіями. Крім того, перспективним є спосіб одержання водню за допомогою енергоакумулюючих речовин, зокрема тих, які отримано з мінеральної складової енерге-

тичного вугілля. Застосування таких енерготехнологічних схем на енергоємних виробництвах дозволить різко скоротити, (а в окремих випадках повністю замінити) природні органічні палива. У той же час обсяг природних органічних енергоресурсів обмежений, а в перспективі газ і нафта будуть дорожчати швидше, ніж вугілля і ядерне паливо, а отже, варто очікувати, що навіть досить енергоємні способи виробництва водню, такі як електроліз, можуть успішно конкурувати з традиційними енергоносіями по питомій вартості енергії у водні, що генерується. При цьому економічний ефект виявляється найбільшим, якщо одночасно вирішуються як технологічні, так і енергоекологічні завдання.

Ведучи мову про екологічно більш сприятливий вплив водню на біосферу в порівнянні із традиційними енергоносіями, не слід забувати про те, що технології виробництва водню не повинні шкідливо впливати на навколишнє середовище. Не можна допустити, щоб виробництво екологічно чистого носія забруднювало довкілля, завдаючи збитку, а також знижуючи економічний ефект від впровадження водневих технологій. З огляду на це перспективними первинними джерелами енергії для виробництва водню в першу чергу варто розглядати відновлювальні види енергії, включаючи біоресурси рослинного походження, значні обсяги яких існують у багатьох регіонах України.

Ще раз відзначимо що інтерес до водню як до ефективного, екологічно чистого енергоносія носить досить багатоплановий характер, а це зумовлено необхідністю вирішення широкого кола як наукових, так і суто практичних завдань. Інтенсивний розвиток фундаментальних і прикладних досліджень у цій сфері пояснюється економічною і соціальною важливістю проблеми заміни вуглеводневих органічних палив альтернативними енергоносіями, серед яких водень посідає особливе місце завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям [3].

У переліку водневих технологій, передусім, заслуговують на увагу плазмохімічні методи його одержання, які базуються на

комплексному використанні електричної енергії і хімічного потенціалу вхідних продуктів. У цих технологіях електроенергія необхідна лише для ініціювання хімічних реакцій конверсії водневовмісних композицій, а основний енерговнесок у здійснення реакції робить один із реагентів. В якості вхідної сировини можуть бути застосовані некондиційне вугілля, продукти вуглезбагачення, органічні відходи рослинного і тваринного походження, комунально-побутові стоки та інші вуглеводневовмісні речовини. У цьому випадку за рахунок утилізації відходів знижується антропогенне навантаження на навколишнє середовище, а також виробляється екологічно чистий енергоносій, здатний замінити природний газ у сфері промислового і комунального споживання.

До наведеного слід додати, що на цей час одним із перспективних проектів, спрямованим на покращення ситуації в паливно-енергетичному комплексі України, є реалізація концепції, в основі якої лежить виробництво водню шляхом газифікації вугілля, а також електролізу води з використанням електроенергії, яку вироблено на атомних і теплових електростанціях. На початковому етапі водень може виступати замінником природного газу в енергетиці, зокрема, для «підсвічування» на енергоблоках ТЕС, де паливною сировиною є низькосортне вугільне паливо [4, 5]. Наступний процес реконструкції й заміни наявного теплоенергетичного обладнання повинен включати поступове впровадження нових високоефективних енерготехнологій, заснованих на використанні водню і паливних елементів для цілей когенерації в комунально-побутовій сфері, а також на транспорті як екологічно чистих енергетичних установок.

Важливу роль у диверсифікації енергопотоків може відіграти розвиток децентралізованих енергосистем на базі відновлюваних джерел енергії та водню – їх внесок в енергобаланс країни може бути збільшено до 3 %, а разом із гідроенергетикою до 15 %, що значною мірою вирішить проблему дефіциту пікових і високоманеврових електричних

потужностей енергосистеми України.

За існуючої кон'юнктури цін на природний газ і тенденції до їх збільшення вартість одиниці енергії у водні, який одержано шляхом електролізу в установках, розроблених в ІПМаш ім. А.М. Підгорного НАН України, і вартість аналогічного показника природного газу майже дорівнюють одна одній за умови, що для виробництва водню використовується електроенергія, яка відбирається для забезпечення власних потреб електрогенеруючих підприємств (теплових (ТЕС), атомних (АЕС), гідро (ГЕС) електростанцій) [6], або генерується за рахунок використання відновлювальних джерел енергії (рис. 1.3). Оригінальними складовими в технології, що розробляється, є елементи електролізної техніки, які дозволяють знизити енергоємність виробництва водню на 15–20 %, а також спеціальні паливні пристрої, що працюють за схемою паровугільної конверсії.

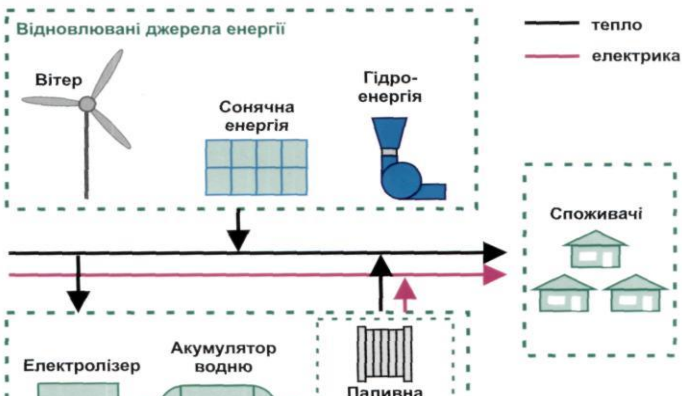


Рис. 1.3. Принципова схема водневої системи енергозабезпечення на базі використання відновлювальних джерел енергії

На сьогодні вже є об'єктивні передумови для впровадження в межах енергетичної стратегії України конкретних водневих технологій і водневих енергетичних систем. Основними аргументами на користь розширення масштабів виробництва і використання водню є наявність:

– власних великих запасів бурого і кам'яного вугілля, які можуть служити ресурсною і технологічною базою для одержання товарного водню і синтетичних палив на його основі;

– значного, але фактично не використовуваного в Україні потенціалу поновлюваних джерел енергії, у тому числі біоенергетичних ресурсів, для одержання екологічно чистого енергоносія – водню.

Для реалізації в Україні запропонованої концепції необхідно розглянути комплекс питань, що стосуються перспектив великомасштабного технологічного й енергетичного використання водню з урахуванням конкретних умов функціонування територіально-промислових мегаполісів, орієнтуючись на енергетичну і технологічну інфраструктури цих регіонів. Впровадження в життя концепції водневої енергетики дозволить вирішити ряд життєво важливих соціально-економічних і політичних проблем та забезпечить підвищення стійкості функціонування енергетичної системи України шляхом переорієнтації її на власні енергоресурси. Інноваційні водневі технології покликані відіграти важливу роль у справі диверсифікації потоків енергоносіїв в інфраструктурі паливно-енергетичного комплексу, що істотно знизить залежність України від імпорту вуглеводневих палив і дозволить покращити стан навколишнього природного середовища в найбільш несприятливих з точки зору екології територіально-промислових регіонах.

На теперішній час багато технологій великомасштабного виробництва і переробки водню є добре освоєними. Відповідно до даних зарубіжних джерел [7], щорічне світове виробництво водню до кінця 1990-х рр. становило 40–45 млн тонн або 450–500 млрд куб. метрів. У вітчизняній літературі наводяться дещо

більші значення: 60 млн тонн на 1990 р. і 80 млн тонн на 2000 р. У будь-якому випадку вказані обсяги є значними, що відповідає 20–25 % щорічного світового видобутку природного газу. Структура світового виробництва і споживання водню схематично зображена на рис. 1.4. Більшу частину водню отримують шляхом парової конверсії або часткового окислення вуглеводневої сировини, переважно природного газу (рис. 1.4, а). Слід зазначити, що тільки 62 % водню виробляють як цільовий продукт, решта (38 %) є побічним продуктом інших виробництв (нафтопереробки, коксохімії тощо). До останніх також належить майже весь водень, що одержується на даний час електролізом (виробництво хлору і каустичної соди).

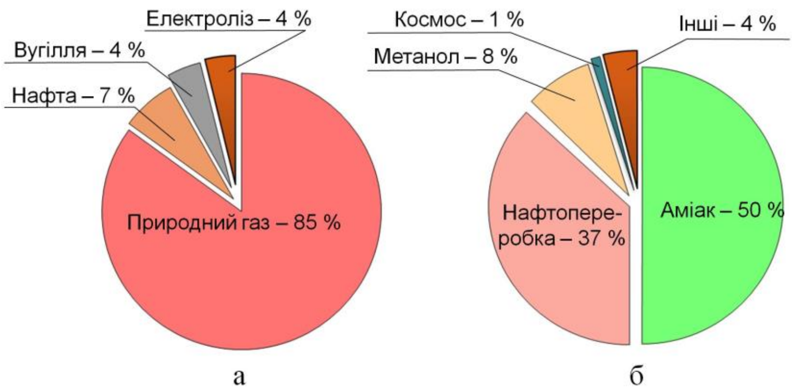


Рис. 1.4. Структура світового виробництва (а) і споживання (б) водню

Структура споживання водню [7] показана на рис. 1.4, б. Як видно з наведених даних, основними споживачами водню (9 %) є хімічна промисловість і нафтопереробка. Водень вважається ключовою сировиною виробництва мінеральних добрив. Велике значення має використання водню в численних процесах органічного синтезу як у вигляді метанолу, так і безпосередньо енерготехнологічного реагенту. Особливе місце водню належить в нафтопереробці (гідрокрекінг, гідроочищення), його

застосування сприяє збільшенню глибини переробки сирої нафти і підвищенню якості кінцевих продуктів – вуглеводневих палив з підвищеною теплотворною здатністю і зменшеним вмістом шкідливих речовин. Потреба нафтопереробки у водні на 2016 рік становила близько 1 % мас. від обсягу сирої нафти, що переробляється. Причому має місце тенденція до неухильного збільшення вказаної частки.

До сказаного додамо, що понад половину споживаного у світі водню на сьогоднішній день використовують як хімічну сировину. Інша частина застосовується в енергетичних цілях переважно для забезпечення нагріву для проведення технологічних процесів, як правило, з одночасною участю водню в хімічних реакціях (гідрування, розкислення та ін.). Розкисляюча дія водню стала корисною для порошкової металургії, металообробки, виробництва скла, синтетичних рубінів тощо. (У сумі приблизно 2 % загального споживання водню). Застосування водню в мікроелектроніці головним чином пов'язано з отриманням кремнію шляхом відновлення його тетрахлориду ($SiCl_4$) та інших напівпровідникових матеріалів.

Крім того основними споживачами водню як палива є авіація та космонавтика. Комбінація «рідкий водень (паливо) – рідкий кисень (окислювач)» забезпечує максимальне виділення енергії на одиницю ваги, що є визначальним критерієм при використанні в аерокосмічній техніці.

Слід зазначити, що з усього обсягу виробленого водню тільки 5 % на теперішній час є комерційним продуктом, який продається від виробників споживачам. Як правило, великі споживачі водню самі виробляють його для власних потреб, що викликано економічними факторами (високі ціни на товарний водень), а також технічними труднощами забезпечення зберігання і транспортування значної кількості водню.

Прогнозна оцінка зміни потреби економіки в енергоносіях, що покриваються за допомогою водню в поточному столітті, наведена на рис. 1.5.

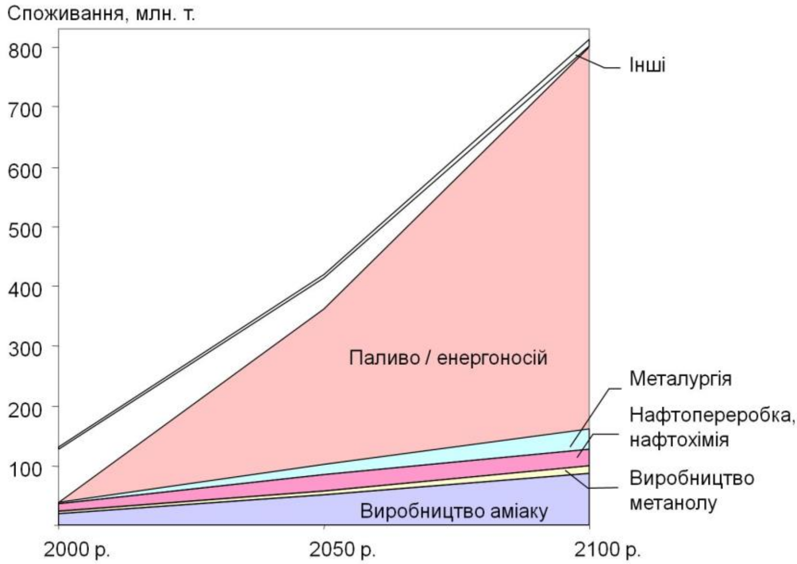


Рис. 1.5. Прогноз споживання водню у XXI столітті

Найбільш перспективною сировиною для виробництва водню є вода, ресурси якої на Землі невичерпні. У той же час вода також стає продуктом використання водню в енергосистемах шляхом окислення. Таким чином, застосування водню як енергоносія забезпечує замкнутий екологічний цикл. Усі елементи енерготехнологічного ланцюга, включаючи виробництво водню з води, його зберігання і транспортування, а також кінцеве використання, не мають будь-якого шкідливого впливу на довкілля. Дуже важливо й те, що така технологія може бути реалізована без залучення у сферу використання вуглеводневих ресурсів, а отже, генерація водню не супроводжується викидами парникових газів (CO_2 та ін.).

Як уже зазначалося, водень знаходить застосування в найрізноманітніших галузях промисловості та нової техніки як реагент, а також як енергоносій і робоче тіло в термодинамічних циклах енергетичних установок [3, 8]. Тенденції в розробці багатотоннажних технологій отримання водню з різної

сировини свідчать, що в найближчі десятиліття водень відіграватиме суттєву роль і в енергоспоживанні.

Відповідно до наведених міркувань, концепція водневих енергосистем передбачає широкомасштабне виробництво водню з метою його подальшого використання як енергоносія, палива і реагенту в більшості галузей, пов'язаних зі споживанням енергії (промисловість, транспорт, комунально-побутова сфера тощо). Виробництво водню планується здійснювати як традиційними методами, включаючи конверсію природного газу і вугілля, так і за технологіями, що розробляються вперше: біохімічної, термічного розщеплення води з використанням сонячної і ядерної енергій та ін. Пріоритетним напрямком вважається електролітичне виробництво водню з води із застосуванням відновлюваних енергоресурсів або ядерної енергетики для отримання первинної електроенергії.

Вироблений водень буде розподілятися кінцевим споживачам, причому його використання для вироблення енергії на місці споживання передбачається здійснювати як шляхом спалювання (двигуни внутрішнього згоряння, турбіни і парогенератори), так і шляхом електрохімічного окислення в паливних елементах. Останній підхід розглядається як пріоритетний з огляду на високу ефективність, компактність і зручність експлуатації електрохімічних енергоустановок.

Слід зупинитися ще на одному моменті. Модернізація водневих технологій залежить від вирішення проблем, пов'язаних із розробкою економічно доцільних і безпечних процесів, які забезпечують виробництво водню, його енерго-технологічну підготовку, що включає очищення і компактне зберігання, а також ефективне його використання як екологічно чистого енергоносія (рис. 1.6).

Для успішної реалізації описаного вище підходу водневі енерготехнології повинні бути вдосконалені таким чином, щоб стати конкурентоспроможними в технічному й економічному аспектах, пройшовши шлях від досліджень і розробок до створення нової водневої інфраструктури, що включає виробничі



Рис. 1.6. Схема водневої енергетичної системи виробництва, енерготехнологічної переробки, зберігання і споживання водню

потужності для отримання водню, системи його зберігання, транспортування і розподілу, а також високоефективні стаціонарні й транспортні енергетичні й технологічні установки, що використовують водень як паливо і технологічну сировину.

На рис. 1.7 наведено дані щодо сучасних європейських цін на водень, вироблений різними методами, супутні цим виробництвам викиди CO_2 в атмосферу, ціни на бензин, обчислені з урахуванням прийнятого в ЄС податку на забруднення навколишнього середовища. Із даних випливає, що при структурі виробництва водню, яка включає 50 % виробленого з природного газу і 50 % з використанням відновлюваних джерел енергії (представлено відсотковий розподіл найбільш ймовірно в найближчому майбутньому для Європи), середня вартість водневого палива наближується до вартості бензину з урахуванням податку, що стягується для захисту навколишнього середовища.

Роботи щодо практичного освоєння водневих технологій вимагають як ретельного планування і координації, так і великих інвестицій в національному і міжнародному масштабі. На думку експертів, у найближчі 30–50 років інвестиції в створення водневої економіки складуть від 3 до 10 трильйонів доларів США.

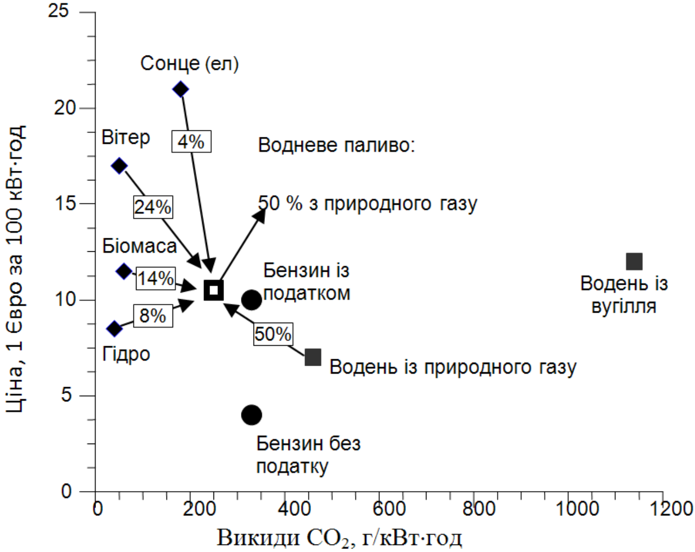


Рис. 1.7. Ціни на водень і викиди CO_2 при його виробництві різними методами

Прогнозується також збільшення споживання водню в порівнянні з 2010 р. в 17–20 разів, причому значний відсоток (до 80 %) пов'язан з використанням водню як палива і енергоносія, з якого близько 70 % піде на потреби автотранспорту.

Усвідомлення необхідності інтенсифікації розвитку робіт із застосування водню в транспортній і стаціонарній енергетиці прийшло спочатку 70-х рр. XX ст. одночасно з першою нафтовою кризою і різким загостренням екологічної ситуації, особливо в великих містах, де зосереджена значна кількість транспортних засобів. На цей час припадає також початок активної фази робіт зі створення водневих транспортних засобів і енергетичної інфраструктури для їх паливозабезпечення.

Як уже було вказано, активізація досліджень і розробок, що проводяться у світі у сфері водневої енергетики і технології, припала на період 1970–1985 рр. і була прямим наслідком енергетичної кризи, що охопила на той момент велику кількість

промислово розвинених країн. Із середини 70-х рр. XX ст. починається інтенсивний обмін інформацією міжнародної координації і кооперація діяльності, а також координація наукових, конструкторських і виробничих колективів, які до цього переважно працювали незалежно один від одного. Наприкінці 1974 р. було створено Міжнародну асоціацію з водневої енергетики (International Association for Hydrogen Energy, IAHE) – співтовариство вчених, інженерів і менеджерів, які ефективно працюють у цій сфері. Із моменту заснування донині головою Асоціації є відомий науковець, ентузіаст руху за водневу енергетику, директор НДІ чистої енергії при університеті Майамі (University of Miami's Clean Energy Research Institute), США професор Т.Н. Везіроглу (T.N. Veziroglu). Основний напрямок діяльності Асоціації – інформаційне забезпечення досліджень і розробок у сфері водневих технологій, а також ознайомлення з ними широкого загалу і урядових кіл країн світу. З цією метою Асоціацією раз в два роки організовуються представницькі Всесвітні конференції з водневої енергетики (World Hydrogen Energy Conferences) і видається Міжнародний журнал з водневої енергетики (International Journal of Hydrogen Energy). Асоціація активно сприяла заснуванню в різних країнах світу національних асоціацій з водневої енергетики, яких до теперішнього часу налічується кілька десятків.

Зміна кон'юнктури на світовому ринку енергоресурсів у другій половині 1980-х років призвела до деякого зниження темпів зростання інтенсивності досліджень і розробок в галузі водневої енергетики і технологій. Особливо це було характерно для США, де в цей період бюджет програм із поновлюваних джерел енергії та водню був урізаний на 80 %. Основною причиною, яка стримує інтерес бізнесменів і політиків до робіт із водневої енергетики, був економічний фактор. У першу чергу це стосується високої собівартості виробництва водню. Важливу роль також відіграло деяке розчарування громадськості, що зумовлено завищеними очікуваннями від зведеної в ранг панацеї

концепції водневої енергетики, котра породила ілюзії щодо її швидкої практичної реалізації. Підхід європейських і особливо японських науково-технічних, ділових і урядових кіл був більш реалістичним. У цих країнах усвідомлювали, що широкомасштабне впровадження водневих технологій вимагатиме тривалої інтенсивної роботи, що обчислюється багатьма десятиліттями. Так, в Японії вже в 1974 р. стартував довгостроковий проект «Sunshine», який виконувався до 2000 р. Це була найбільша програма з альтернативної енергетики, за розмахом її можна порівняти з американською космічною програмою «Apollo». Всього було витрачено близько 15 млрд дол. США, з яких 3,6 млрд становив водневий бюджет. У 1976 р. Міжнародне енергетичне агентство (International Energy Agency, IEA) зі штаб-квартирою в Парижі почало фінансування водневих робіт. У 1978 р. бюджет водневої програми IEA становив близько 16 млн дол. США. Разом із тим загальні тенденції до розширення застосування водню в енергетиці і технологіях хоча і збереглися, але стали менш динамічними.

Важливого значення в розвитку водневої енергетики і технології набули результати економічних досліджень, що враховують екологічні чинники, завдяки яким було детально обґрунтовано підрахунки економічних збитків від забруднення атмосфери промисловими і транспортними викидами, що зробило його використання потенційно рентабельним у ряді виробництв.

У цілому період з середини 1970-х до кінця 1990-х років характеризувався поглибленими дослідженнями і розробками, які заклали науково-технічні основи сучасних водневих технологій. Значних успіхів було досягнуто в галузі виробництва водню з використанням відновлюваних джерел енергії. Крім того, вдосконалено і доведено до дослідно-промислових демонстраційних зразків базові технічні рішення електролізерів різних типів із покращеними характеристиками. Паралельно розвивалися розробки споріднених паливних елементів, що мають більш високу ефективність, терміни

служби і більшу надійність, ніж зразки, що існували раніше. У результаті цього з'явилися принципово нові технічні рішення електрохімічних систем (нове покоління електролізерів і паливних елементів із твердим полімерним або твердим оксидним електролітом), що використовують водень та інші альтернативні палива. Також були розроблені нові екологічно чисті методи виробництва водню на базі біохімічних і фотокаталітичних технологій.

Динамічно розвивалися також методи використання водню як палива для теплових двигунів і енергоустановок. У ряді країн (США, Німеччина, Японія, СРСР) в 1970–1980 рр. були створені демонстраційні зразки автомобілів та інших транспортних засобів з ДВЗ, які працюють на водневому паливі або з додаванням водню. У 90-х роках з'явилися перші зразки автомобілів і автобусів з електродвигунами, які працюють від мобільних енергоустановок на базі паливних елементів.

Значний внесок у розвиток водневої енергетики і технологій в розглянутий період зробили численні наукові колективи, які працювали в колишньому СРСР. Їх роботи координувалися Всесоюзною комісією з водневої енергетики, створеною з ініціативи академіків В.О. Лєгасова, А.М. Підгорного і професора І.Л. Варшавського. До речі, діяльність цієї комісії охоплювала майже всі напрямки цієї проблеми. Важливу роль у виконанні вітчизняних водневих програм відігравали українські групи фахівців, у першу чергу ті, що працювали в Інституті проблем машинобудування НАН України (ІПМаш НАНУ), який у часи СРСР мав назву ІПМаш АН УРСР, під керівництвом академіка А.М. Підгорного. ІПМаш НАНУ в 1970–1990-х рр. вважався головною організацією СРСР при виконанні ряду програм, пов'язаних з отриманням, зберіганням і використанням водню.

У цей же період було здійснено низку великих розробок з використання водню як авіаційного або космічного палива. У США (програма «Space Shuttle») і СРСР («Буран-Енергія») були створені великі ракети-носії, у головних двигунах яких

застосовувався рідкий водень як паливо і рідкий кисень як окислювач. Перше успішне випробування літака на водні пройшло в СРСР у 1988 р.(експериментальна модель Ту-155, виконана на базі серійного літака Ту-154, один із трьох двигунів якого працював на рідинноводневому паливі). Тоді ж у США був випробуваний легкий (чотиримісний) літак з одним двигуном, паливом був тільки водень.

Значна кількість нових розробок цього періоду була присвячена також використанню водню в побутових цілях (опалення, гаряче водопостачання, приготування їжі). Для цього переважно використовували каталітичне горіння водню; як наслідок, був створений (на рівні демонстраційних прототипів) цілий ряд високоефективних, економічних і зручних в експлуатації побутових пристроїв. Крім цього, була доведена можливість і перспективність нових технічних рішень, що дозволять модернізувати теплові установки побутового і промислового призначення, засновані на використанні водневих металогідридних технологій (системи опалення, холодильники і кондиціонери, системи транспортування низькопотенційного тепла та ін.).

Таким чином, основним результатом роботи міжнародної спільноти (вчених і інженерів) у сфері водневих енергосистем стало те, що цей напрямок вийшов за межі досліджень і дослідно-конструкторських розробок і перейшов до стадії комерціалізації. До робіт підключаються великі комерційні компанії, передусім автомобільні (General Motors, Daimler-Benz, Toyota, BMW, Ford, Volvo тощо), нафтовидобувні (Royal Dutch, Shell), енергетичні (Norsk Hydro, Tokyo Electric Utility). До цього часу були розроблені стандарти в галузі водневої енергетики і технології, для чого в Цюріху з ініціативи Міжнародної організації по стандартах (ISO) створено постійно діючий міжнародний комітет. Успішно виконувався ряд великих міжнародних проектів зі створення демонстраційних зразків нової техніки в галузі водневих енерготехнологій. Так, завдяки реалізації спільного Німецько-Саудівського проекту

«HYSOLAR» в районі Ер-Ріяда запущена перша велика установка з виробництва водню з використанням сонячної енергії. У Європі розпочато експлуатацію водневих автобусів на паливних елементах, створених в рамках проекту Euro-Quebec Hydro-Hydrogen (Канада – ЄС). Одним з результатів робіт по вже згадуваному японському проекту «Sunshine», який перетворено на комплексну міжнародну програму WE-NET з бюджетом близько 2 млрд. дол. США до 2030 року, стало створення на базі компанії Tokyo Electric Utility однієї з перших в світі електростанцій на паливних елементах потужністю 11 МВт.

Зі сказаного випливає, що комерціалізація водневої техніки, водневих технологій і водневих енергетичних систем уже почалась за багатьма напрямками (водневі автомобілі, паливні елементи, удосконалені електролізери, водень-нікелеві батареї тощо). Найбільш яскравим прикладом комерціалізації водневих розробок є їх використання в автотранспортній техніці.

У 2004 р. автомобільна фірма «Тойота» оголосила про презентацію покупцеві в Японії, Північній Америці і Європі першого водневого автомобіля, який є гібридним автомобілем, а водень у ньому подається в паливний елемент, від якого живиться електричний двигун потужністю 80 кВт. Швидкість автомобіля до 150 км/год., а дальність пробігу при наявності трьох водневих баків становить 250 км.

Інша відома японська автомобільна компанія «Хонда» також представила на ринок автомобіль на водні з використанням паливного елемента і електричної тяги. Бак для водню високого тиску (до 350 атм.) інтегрований у днище салону автомобіля. При цьому передбачені особливі заходи безпеки. При максимальній швидкості 140 км/год. ця модель має пробіг до 300 км. За планами японського уряду в країні буде експлуатуватися до 50 тис. водневих автомобілів у 2020 р.

Американська фірма «General Motors» вперше у світі презентувала вантажівку типу «пікап», в якому водень для паливного елемента виробляється безпосередньо в автомобілі

реформінгом бензину. Двигун, потужністю 70 кВт, додатково підтримується паливним елементом потужністю 30–35 кВт.

Автомобільні фірми Німеччини активно беруть участь у міжнародній гонці зі створення «водневого автомобіля». Компанія BMW представила водневу версію свого автомобіля «Mini». У модернізований чотирициліндровий двигун внутрішнього згоряння безпосередньо вприскується водень. Резервуар для рідкого водню має не циліндричну форму, а адаптовану до конструкції автомобіля. Тому автомобіль зберігає звичайний інтер'єр і місткість.

Сервісна компанія «Hermes Versand» (Гамбург) почала випробування мерседеса-фури, де використовується паливний елемент, що працює на стисненому газоподібному водні. Використано електричний двигун потужністю 55 кВт. Фура при максимальній швидкості 120 км/год має дальність пробігу до 120 км.

У Німеччині в місті Барт на березі Балтійського моря планується випустити на маршрут водневий автобус. Цікаво, що використання водню виявиться економічно вигідним з наступних причин. Наявне в місті виробництво з переробки стічних вод вимагає великої кількості кисню, який одержують електролізом води. У цій технології водень є побічним «викидним» продуктом. Якраз його і планується використовувати як паливо для автобусів. Слід підкреслити, що це яскравий приклад того, як комплексне застосування водню і кисню – продуктів електролізу води – може бути раціонально використано в суміжних технологіях.

Цілком очевидно, що масова експлуатація водневих автомобілів у великому масштабі вимагатиме створення водневої заправної інфраструктури. Тому цей напрям розвитку водневої економіки також знаходиться під пильною увагою компаній, які мають намір здійснити широку комерціалізацію водневих автомобілів.

У Німеччині інтенсивно накопичується технічний і комерційний досвід проектування, будівництва і експлуатації

водневих станцій для обслуговування водневого автомобільного транспорту. На стадії впровадження перебувають чотири заправних станції: в аеропорту Мюнхена, в Гамбурзі, Оберстдорфі та в індустріальній зоні Брунтал-норд поблизу Мюнхена.

У Берліні відкрито водневу заправну станцію для обслуговування наземного транспорту як рідким, так і стиснутим газоподібним воднем. Забезпечення рідким воднем взяла на себе фірма «Linde», для зберігання на станції використовується цистерна, яка охолоджується, об'ємом 18 м^3 і відповідний трубопровід. Газоподібний водень виробляється в мембранному електролізері високого тиску американської компанії «Hogen» і зберігається в балонах при тиску 250 бар. Ця автозаправна станція є частиною проекту, що підтримується ЄС, в результаті якого всі автобуси будуть переведені на водень спочатку в Берліні, а потім в Копенгагені і Лісабоні. Автобуси для цих ліній виробляє фірма «MAN».

Слід також зазначити перспективи Гамбурга. Згідно з програмою Європа–Квебек, що реалізується Німеччиною і Канадою, у перспективі планується весь міський автобусний парк Гамбурга перевести на водневе паливо. Відносно дешевий водень буде вироблятся на гідроелектростанціях Канади (особливо ефективно за рахунок «провальної» гідроелектроенергії, що виробляється в нічний час, в міжсезоння та ін.). Потім він зріджуватиметься і на спеціальних танкерах доставлятиметься в Європу.

Разом із тим, незважаючи на значні досягнення у галузі використання водню в транспортній сфері, нині як і раніше, залишається актуальною проблема подальшого вдосконалення існуючих і розробки нових технологій виробництва і ефективного використання водню, успішно вирішити яку найбільш реально шляхом міжнародного співробітництва в цій галузі.

Світовий досвід підтверджує, що темпи використання енергії будуть неухильно зростати в наступні десятиліття, що

зумовлено підвищенням стандартів життя і збільшенням населення на планеті. Це вимагатиме значного росту енергогенеруючих потужностей, більш безпечних і різноманітних енергетичних ресурсів, а також успішної стратегії контролю за викидами газів, що спричиняють тепличний ефект.

Найголовнішими енергетичними проблемами, що вимагають негайного вирішення, є наступні:

– знизити ризики виникнення енергетичної кризи;

– зменшити забруднення атмосфери токсичними речовинами;

– знизити теплове перевантаження атмосфери планети, що відбувається завдяки тепловим втратам енергетичних і промислових установок в оточуюче середовище.

Реальним альтернативним джерелом енергії на майбутнє може стати атомно-воднева енергетика, а на найближчі десятиліття – кам’яне і буре вугілля плюс воднева енергетика.

Поміж різноманітних альтернативних енергетичних стратегій саме побудова інфраструктури використання водню як вторинного енергоносія, що зв’язує сукупність енергетичних ресурсів з різними кінцевими користувачами енергії, може забезпечити вирішення енергетичних і екологічних проблем.

Щорічно внаслідок господарсько-технічної діяльності людини в світі утворюється 25–30 млрд тонн CO_2, SO_x, CO, NO_x, O_3, вуглецю, легкого попелу та інших сполук. Взаємодіючи між собою та із складовими атмосфери, ці викиди зумовлюють появу кислотних опадів, які негативно впливають на флору і фауну Землі. Зокрема кислотні дощі руйнують споруди, пам'ятники культури, підземні комунікації, отруюють водоймища, а розлиті нафта, бензин, мазут забруднюють ґрунтові води, джерела питної води, завдають шкоди рибальству. Оксиди азоту, які потрапляють у верхні шари атмосфери, руйнують озоновий шар, що призводить до вкрай небажаних наслідків, пов’язаних із збільшенням жорсткого ультрафіолетового опромінення земної кулі.

Згідно з прогнозами, за умови збереження існуючої

структури енергозабезпечення, після 2050 року значна частка утвореного рослинами кисню буде спалюватися в котлах теплових електростанцій, промислових печах, двигунах автомобілів та літаків, у побуті та інших енергоємних технологіях. У деяких країнах (ФРН, Швейцарія) вже сьогодні кисню спалюють більш, ніж його відновлює рослинний світ.

Наведені приклади свідчать про те, що рівень негативного впливу техногенної діяльності на стан біосфери сягає глобальних масштабів і потребує ретельного аналізу і відповідних дій, бо, вийшовши з під контролю, вони можуть призвести до незворотних наслідків у стані довкілля, врешті-решт, до екологічної катастрофи [9].

Тому збереження гідних умов існування людини вимагає пошуку нових форм взаємодії сучасної цивілізації з природою, однією з яких можуть бути екотехнології, де водень є центральною ланкою. Враховуючи доступність необмежених запасів сировини для отримання водню (в першу чергу води), можна очікувати, що з часом він все більше буде замінювати нафту, природні гази, вугілля та інші невідновлювані джерела енергії органічного походження.

Отже, майбутнє за енерготехнологічною системою, яка базуватиметься на двох енергоносіях: електриці (освітлення, передача інформації, система управління, механізація) та водні (транспорт, побут, хімія, металургія, енергетика). Перспективність такої системи визначається її винятковою універсальністю та максимальним наближенням до природної ходи еволюції біосистеми планети.

До сказаного додамо, що на особливу увагу заслуговують водневі технології акумулювання енергії, які є ефективним засобом покриття пікових навантажень енергомереж. Застосування водню як енергоносія дає можливість транспортувати енергію на великі відстані і використовувати її з більш високим коефіцієнтом корисної дії, ніж це забезпечують існуючі енергетичні системи.

Як уже зазначалося, розвиток водневої енергетики і

технології у світі характеризується сталими темпами зростання. Однак, на відміну від ситуації, що мала місце в 70–80-х роках минулого століття, у даний час визначальним фактором підвищеного інтересу до водню є, перш за все, його екологічна сумісність із навколишнім природним середовищем.

Насамкінець, слід зауважити, що освоєння водневих технологій є не тільки довгостроковою програмою майбутнього, а й реальним внеском у вирішення енергетичних та екологічних проблем сьогодення.

В Україні ці проблеми поглиблюються, що пояснюється особливостями структури паливно-енергетичного комплексу, яка зазнала суттєвих змін за останні три роки. Одним із ключових моментів є незбалансованість енергогенеруючих потужностей з істотним дефіцитом маневреної складової. Маневрені потужності ГЕС і гідроакумулюючих електростанцій (ГАЕС) (забезпечують пікові навантаження в електромережах) складають менше 9 %, у той час як для надійної роботи енергосистеми країни необхідно, щоб ця цифра була на рівні 20 %. Як наслідок, для регулювання параметрів електроенергії в енергосистемі України використовують непристосовані для цього енергоблоки ТЕС, переводячи їх на роботу при знижених навантаженнях, аж до відключення в нічні години. Це погіршує паливну економічність енергоблоків і призводить до підвищеного зносу устаткування, що і без того має ресурс напрацювання, який в 2–2,5 рази перевищує проектний.

Як зазначалося, зростання промислового виробництва і добробуту населення неминуче зумовлює зростання споживання енергії, яке атомна енергетика без підтримки традиційної теплової енергетики покрити не в змозі.

Високий ступінь фізичного і морального зношення устаткування є причиною його низької ефективності, що, крім того, посилюється необхідністю працювати на паливі непроектної якості в режимах глибокого регулювання навантаження. Треба до того ж усвідомити, що наразі і на досить віддалену перспективу основну роль ТЕС

відіграватимуть не тільки в несенні базового навантаження, а й в забезпеченні покриття пікових і напівпікових навантажень споживання електроенергії, тобто в забезпеченні стійкої й економної роботи енергоблоків АЕС. У зв'язку з такою ситуацією слід визначитися, в які терміни і на яких діючих електростанціях найбільш доцільно першочергово оновити основне обладнання для розширення його маневрених можливостей, підвищення коефіцієнта готовності, приведення його у відповідність до сучасних вимог міжнародних стандартів і нормативів.

Особливо актуальним в сучасних умовах стає питання створення спеціальних високоманеврових і високоекономічних «пікових» потужностей. Висока ефективність роботи таких енергетичних установок може бути забезпечена тільки шляхом використання перспективних технологій перетворення енергії. На нашу думку, такі енергетичні установки доречно розробляти, максимально використовуючи при цьому інфраструктуру існуючих енергоблоків.

Не анотуючи роботу по главах, додамо, що завдяки системному підходу автори спробували представити результати проведених дослідних і дослідно-конструкторських робіт, які забезпечують науково-технічну базу модернізації теплоенергетичного обладнання на основі водневих інноваційних технологій. Першим кроком у реалізації програми модернізації і реконструкції енергоблоків ТЕС і ТЕЦ є встановлення залишкового ресурсу, тобто часу, протягом якого даний об'єкт може надійно і ефективно працювати. Об'єктивний висновок щодо цього можна зробити тільки на підставі результатів діагностики і оцінки реального технічного стану енергетичного обладнання [10].

У той же час зауважимо, оскільки чимало технологічних елементів теплових схем ТЕС і АЕС подібні, то методики діагностики та оцінки технічного стану обладнання, апробовані в умовах експлуатації на станціях з органічним паливом, можуть бути адаптовані до вирішення аналогічних завдань в ядерній

енергетиці, перед якою в найближчі 2–3 роки з усією гостротою постануть ті ж самі проблеми.

Розвиток вітчизняної економіки майже неможливий, якщо фахівці не спираються на власні наукові та проектно-конструкторські розробки. Отже, збереження існуючого українського науково-технічного і промислового потенціалу є домінантою запропонованої програми інноваційної модернізації енергетики та інших галузей промисловості, згідно з якою передбачається, що використання водню дасть змогу отримати якісно нові характеристики енерготехнологічного обладнання.

На думку авторів, запропонований шлях модернізації енергетичного устаткування на основі інноваційних технологій є реально здійсненним, незважаючи на обмежені можливості економіки України.

Останнім часом енергетика України фактично вийшла з фінансової кризи. У зв'язку з цим енергогенеруючі компанії мають можливість суттєво збільшити обсяги фінансування наукового супроводу програми з модернізації наявного енергообладнання. Для відновлення потужностей також стане у нагоді широке залучення кредитних ліній Світового банку і Європейського банку реконструкції та розвитку, а також коштів вітчизняних інвесторів і цільових фондів. Крім того, для вирішення економічних і соціальних завдань з метою їх невідкладного впровадження потрібна ще й дієва урядова підтримка перспективних науково-технічних інновацій.

Наступним чинником, що підтверджує користь реалізації програми модернізації енергетичної галузі на основі водневих технологій, є те, що обладнання, яке пропонується модернізувати, може бути виготовлене вітчизняним виробником. Для підприємств енергомашинобудівного профілю це дуже важливо, тому що разом із соціальною складовою, пов'язаною із збільшенням кількості робочих місць, з'являється довгострокова сприятлива економічна перспектива їх завантаження вітчизняними замовленнями, що дозволить

Україні зберегти статус країни, яка виробляє наукомістке енергетичне обладнання.

1.2. Перспективи розвитку водневої енергетики і технології

Науково-технічні дослідження у сфері водневої енергетикі стали окремим напрямком науково-технологічного прогресу вже більш ніж 30 років тому. Багато країн розглядають водневі технології як пріоритет в їх соціальному і економічному розвитку, а головне, що це одночасно знаходить підтримку урядів і приватного бізнесу. Зокрема, усі індустріально розвинені країни прийняли національні програми розвитку водневої енергії, які фінансуються урядами цих країн та приватним бізнесом. Дослідники й інженери шукають шляхи впровадження у найбільш енергоспоживаючі галузі промисловості, включаючи транспортні засоби, водневого палива і електрохімічних генераторів на базі паливних комірок. Використання водню як принципово нового джерела енергії дає змогу створити якісно абсолютно іншу «водневу економіку» [11].

Результати цього наукового і технологічного прориву можуть бути порівняні з такими революційними цивілізаційними змінами як впровадження електричної енергії, двигунів внутрішнього згоряння, хімії та нафтохімії, інформаційних технологій та телекомунікацій.

Сьогодні більш ніж 1000 західних компаній, індустріальних груп, університетських лабораторій, державних інститутів і дослідницьких асоціацій проводять дослідження в різних напрямках генерації і використання водневої енергії. Так, рівень інвестиційної підтримки розробок тільки по паливним коміркам і енергогенеруючим станціям на їх основі перевищує 1500 млн. доларів США на рік.

Найбільше уваги цим розробкам приділяється в США, Канаді і Японії, країнах Європейського Союзу, де активні

науково-технічні дослідження супроводжуються розглядом питань комерціалізації водневих технологій.

Враховуючи масштабність проблеми і обсяг необхідних для її вирішення ресурсів, особливого значення набуває міжнародне співробітництво у сфері водневої енергетики.

Міжнародне агентство енергії (МАЕ) (IEA), створене в 1974 році, фактично одразу після першої нафтової кризи для координації міжнародних зусиль щодо економічного розвитку, енергетичної безпеки та захисту навколишнього середовища підтримує співпрацю країн у сфері розвитку водневих технологій. Ця діяльність проводиться в межах Водневої програми МАЕ.

Членами МАЕ стали 26 країн, серед них більшість країн Європи, Японія, Австралія, Нова Зеландія, Туреччина, США, Велика Британія, а також Європейська Комісія.

Місією Водневої програми МАЕ є прискорення впровадження і якнайширшого використання водню в усіх секторах економіки. Стратегією для реалізації цієї місії є організація, координування і підтримка інноваційних досліджень, міжнародної співпраці й обміну інформацією.

Питання, що вирішуються в рамках програми з водневої енергетики, пов'язані з усіма енергетичними секторами – транспортом, будівництвом, теплопостачанням, енергопостачанням і промисловістю. Водень є дійсно гнучким носієм енергії, його застосування гарантуватиме стабільне енергетичне майбутнє.

Через Водневу програму МАЕ підтримує більше ніж 40 міжнародних угод (Technology Agreements, http://www.iea.org./dbtw-wpd/Textbase/techno/index.asp) про співробітництво і співпрацю у сфері розробки нових енергетичних технологій, координує обмін інформацією.

Європейський Союз також підтримував науково-технологічні розробки через рамочні програми, важливими складовими яких були тематичні розділи «Підтримка координації, вивчення та моніторинг досліджень розвитку водневих технологічних ініціатив для місцевих громад»,

«Розробка компонентів і систем для використання водню і паливних комірок для транспорту та інших об’єктів».

Міжнародна організація співробітництва і розвитку (Organization for cooperation and development, OECD, www.oecd.org,), яка об’єднує 22 країни світу, вважає за необхідне для країн – членів організації водень і паливні комірки розглядати як ключові технології забезпечення енергетичної безпеки і захисту довкілля.

Крім того, протягом останніх двох десятиліть декілька міжнародних партнерських проектів виконувалося під егідою Міжнародного агентства енергії. Серед найважливіших з них такі: «Водень» (Hydrogen, www.eere.energy.gov); «Новітні паливні комірки» (Advanced Fuel Cells, www.ieafuelcell.com), а також такі спеціальні, як «Новітні види палива для двигунів» (Advanced Motor Fuels, www.ieagreen.org.uk); «Біоенергія» (BioEnergy, www.ieabioenergy,com); «Викиди, що спричиняють тепличний ефект» (Greenhouse Gases R&D Program, www.ieagreen.org.uk).

Для успішного вирішення означених проблем необхідна інформація щодо властивостей та особливостей поведінки водню при його отриманні, транспортуванні і зберіганні, а також при використанні в різноманітних галузях промисловості. Відповідно до цього було систематизовано довідкові й факторологічні матеріали з усього комплексу проблем науково-технічного напрямку, пов’язаного з використанням водню як екологічно чистого енергоносія . На думку авторів, цей матеріал може стати в нагоді при вивченні навчальних курсів з енергетичних та екологічних спеціальностей.

1.3. Термодинамічні та теплофізичні властивості водню

Водень (Hydrogenium) – один з найпоширеніших елементів на Землі (дев'яте місце за масою). В щільній частині земної кори

(16 км), включаючи воду і атмосферу, міститься приблизно 0,88 % (мас.) водню. Вміст водню в атмосфері поблизу земної поверхні складає $5 \cdot 10^{-5}$ % (об.). (Сонце містить 57 % (мас.) водню).

Водень виділяється у вільному стані при виверженні вулканів і знаходиться в газоподібних продуктах виділення фумаролу. Також вільний водень міститься в деяких природних і побічних газах нафтових родовищ. Він присутній у вигляді включень в калійних солях та деяких інших мінералах і гірських породах (граніти, гнейси, базальти). Щорічно в ґрунті і водоймищах розкладаються мільйони тон рослинних залишків. Ці процеси дають значну кількість вільного водню.

Проте значно більша частка водню знаходиться в хімічно зв'язаному стані з різними елементами: киснем, сіркою, азотом, хлором, рідше з фосфором, йодом, бромом та ін.

Він входить до складу прісної (11,19 %) та морської води (10,72 %), міститься в різноманітних сполуках, що утворюють вугілля, нафту і природні гази. В організмах тварин він є складовою білків, нуклеїнових кислот, жирів, вуглеводів та інших речовин.

Дані про вміст водню в деяких хімічних сполуках, пальних газах та різноманітних рідинних енергоносіях наведені в табл. 1.1–1.3 [8].

Атом водню являє собою протон, навколо якого на відстані 10^{-8} см (1Å) рухається електрон. Молекулярний водень може існувати в шести ізотопних модифікаціях: H_2, HD, D_2, DT, HT, T_2. Останні три молекули нестабільні.

Природний водень складається з двох стабільних ізотопів: легкого водню, або протію (^{1}H), і важкого водню, або дейтерію (^{2}H або D). Протій складає основну масу атомів (99,984 %) в природному водні. Частка дейтерію дорівнює 0,0156 % (ат.). Надважкий водень, або тритій (^{3}H або T), – радіоактивний ізотоп із м'яким β-випромінюванням і періодом напіврозпаду $T_{1/2}$ = 12,262 року. За вмістом (по масі) протій, дейтерій та тритій у природних умовах співвідносяться як $1 : 6{,}8 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-18}$.

У зв’язку з тим, що відносна різниця в масах ізотопів велика, то вони помітно відрізняються своїми фізичними і реакційно-кінетичними властивостями.

Таблиця 1.1

Вміст водню в деяких хімічних сполуках

Сполука	Маса, кг/кмоль	Вміст водню, % (мас)	Сполука	Маса, кг/кмоль	Вміст водню, % (мас)
CH_4	16,043	25,13	LiH	7,948	12,67
C_2H_6	30,070	20,11	H_2O	18,016	11,19
C_3H_8	44,097	18,28	$NaBH_4$	37,843	10,65
NH_3	17,032	17,75	C_6H_6	78,114	7,75
C_4H_{10}	58,124	17,34	CaH_2	42,096	4,79
C_5H_{12}	72,151	16,78	NaOH	39,999	2,52
C_2H_4	28,054	14,36	H_2SO_4	98,082	2,05
C_2H_5OH	46,070	13,12	–	–	–

Таблиця 1.2

Вміст водню в різноманітних видах палива

Паливо	Вміст H_2, %	Паливо	Вміст H_2, %
Природний газ	25	Дрова	6
Скраплений газ	18	Торф	6
Бензин	15	Буре вугілля	4–6
Гас	14	Кам'яне вугілля	4–6
Дизельне пальне	13	Деревне вугілля	2–4
Нафта	11–14	Напівкокс	2–3
Мазут	11–12	Антрацит	1–3
Сланці	7–10	Кокс	0,3–1

Таблиця 1.3

Вміст водню та інших вуглеводів в деяких газах

Пальні гази	Компоненти газу, % (об.)			
	H_2	CH_4	Гомологи CH_4	C_nH_{2n}
Гази нафтопереробки				
Газ, що відходить від установок риформінгу на платиновому каталізаторі	86,6	3,2	10,2	–
Гази гідрування нафтових залишків	55,0	29,0	8,6	–
Газ, що відходить від установок риформінгу на кобальт-молібденовому каталізаторі	51,5	25,5	23,0	–
Метано-воднева фракція (після розподілу пірогазу)	47,3	45,0	2,0	2,3
Газ каталітичного крекінгу	25,9	35,6	18,7	19,8
Газ термічного крекінгу	–	63,9	28,0	8,1
Гази переробки твердих пальних копалин				
Коксовий газ	56,1	24,6	0,8	2,1
Водяний газ з коксу	50,0	0,5	–	–
Водяний газ з бурого вугілля	43,3	2,0	–	–
Природний газ		98,0	0,9	–

Хімічна побудова атома водню займає особливе місце серед інших елементів. Він має позитивно заряджене ядро та один валентний електрон у першій головній квантовій оболонці. З огляду на те, що ця оболонка має два електрони на *s*-рівні, Н-атом може утворити з таким же атомом ковалентний зв'язок, який є достатньо стійким, що пояснює відносно низьку реакційну здатність водню.

Водень характеризується найменшими силами міжмолекулярної взаємодії порівняно з усіма іншими

речовинами, окрім гелію. Термодинамічні властивості водню при звичайних температурах і тиску (T = 293 К, P = 0,1 МПа) близькі до властивостей ідеального газу і добре підпорядковуються рівнянню $PV = nRT$.

В звичайних температурних умовах водень складається з двох атомів (формула H_2). За високих температур (2500–5000 К) утворюється атомний водень. При подальшому підвищенні температури він помітно дисоціює на протони та електрони. Деякі константи і характеристики атомного і молекулярного водню наведено в табл. 1.4–1.10.

Таблиця 1.4

Основні константи і властивості молекулярного водню

Показник	Значення показника	Показник	Значення показника
1	2	3	4
Атомний номер	1	Середня швидкість молекули (273 К, 0,1013 МПа), см/с	$16{,}96 \cdot 10^4$
Радіус орбіти найближчого до ядра електрона, см	$0{,}53 \cdot 10^{-8}$	Середня довжина вільного пробігу молекули (273 К, 0,1013 МПа), см	$1{,}123 \cdot 10^{-5}$
Швидкість руху електрона по орбіті, м/с	$22 \cdot 10^5$	Переріз захоплення теплових нейтронів, мегабарни: водень дейтерій	 0,331 0,51
Міжатомна відстань Н–Н при рівновазі ядер, см	$0{,}7414 \cdot 10^{-8}$	Молекулярна маса водню: природного складу (99,7% H_2 та 0,03 D) протію	 2,0161 2,015650
Діаметр молекули, см	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$	Об’єм, який займає 1 моль (273 К, 0,1013 МПа), дм^3/моль	22,4281

Продовження табл. 1.4

1	2	3	4
Дипольний момент	0	Енергія розриву зв’язку в молекулі, кДж/кг:	
Число зіткнень (при 293 К, 0,101 МПа), $с^{-1}$	$10{,}0\cdot10^{9}$	H_2 H_2^+ H_2^-	$2{,}1449\cdot10^{5}$ $\approx1{,}269\cdot10^{5}$ ≈7,26736

Енергія розриву зв'язку Н–Н дорівнює 4,4776 еВ (1 еВ = = $1{,}60219\cdot10^{-19}$ кДж), або 430,95 кДж на 1 кмоль. Енергія іонізації молекулярного водню складає 1490 кДж/кмоль; а спорідненість до електрону – 71 кДж/кмоль.

Молекулярний водень – це не отруйний безбарвний газ, без смаку і запаху, який легко запалюється і горить блідо-блакитним полум’ям.

Таблиця 1.5

Рівноважна концентрація орто-пара-водню залежно від температури

T, К	$пH_2$/ $оH_2$	$пH_2$, %	*T*, К	$пH_2$/ $оH_2$	$пH_2$, %	*T*, К	$пH_2$/ $оH_2$	$пH_2$, %	*T*, К	$пH_2$/ $оH_2$	$пH_2$, %
20	544,8	99,82	60	1,890	65,39	88	0,7781	43,76	140	0,4208	29,62
22	251,6	99,60	65	1,521	60,33	90	0,7469	42,75	150	0,3994	28,54
24	132,2	99,25	70	1,264	55,83	95	0,6801	40,48	160	0,3835	27,72
25	99,57	99,01	75	1,077	51,86	100	0,6262	38,51	170	0,3715	27,09
30	32,07	96,98	76	1,046	51,13	105	0,5829	36,82	190	0,3555	26,23
35	14,28	93,45	78	0,9894	49,73	110	0,5456	35,30	210	0,3463	25,72
40	7,780	88,61	80	0,9377	48,39	115	0,5152	34,00	230	0,3409	25,42
45	4,853	82,91	82	0,8916	47,13	120	0,4897	32,87	250	0,3377	25,24
50	3,327	76,89	84	0,8500	45,95	130	0,4498	31,03	273	0,3357	25,13
55	2,443	70,96	86	0,8123	44,82	–	–	–	–	–	–

Таблиця 1.6

Теплота конверсії від нормального орто-пара-складу до рівноважного стану при різних температурах

T, К	Теплота конверсії, кДж/моль			*T*, К	Теплота конверсії, кДж/моль		
	H_2	D_2	T_2		H_2	D_2	T_2
0	1058,76	237,56	357,85	75	371,58	–	–
10	–	–	344,36	100	177,48	2,60	0,042
20	1055,95	223,07	195,94	150	30,40	0,042	–
30	1015,72	–	83,27	200	4,14	–	–
40	896,94	–	32,03	250	0,461	–	–
50	730,85	83,23	11,51	273	0,293	–	–

Внаслідок невеликої молекулярної маси відповідно до закону Грема і Бунзена водень характеризується найбільшою з усіх газів дифузійною і ефузійною здатністю. В широкому діапазоні температур водень має найбільшу теплопровідність серед газів (він передає тепло у 7 разів краще за повітря). Ефект Джоуля-Томсона спостерігається нижче 193 К.

Таблиця 1.7

Густина ρ і питомий об'єм *V* рідкого і газоподібного нормального водню при $p = 10^5$ Па і різних температурах *T*

T, К	*V*, $м^3$/кг	ρ, кг/$м^3$	*T*, К	*V*, $м^3$/кг	ρ, кг/$м^3$
1	2	3	4	5	6
14	0,01297	77,101	220	9,07887	0,110
16	0,01325	75,472	240	9,9043	0,101
18	0,13580	73,638'	260	10,7545	0,0930
20	0,01398	71,531	280	11,55456	0,0865
22	0,83854	1,193	300	12,37996	0,0808
24	0,93046	1,075	350	14,44246	0,0692
26	1,02100	0,979	400	16,50446	0,0606

Продовження табл. 1.7

1	2	3	4	5	6
28	1,10850	0,902	450	18,56696	0,0539
30	1,19600	0,836	500	20,62897	0,0485
32	1,28378	0,779	550	22,69147	0,0441
34	1,36885	0,731	600	24,75347	0,0404
36	1,45446	0,688	650	26,81548	0,0373
38	1,53968	0,649	700	28,87798	0,0346
40	1,62450	0,616	750	30,93998	0,0323
50	2,04550	0,489	800	33,00198	0,0303
60	2,46329	0,406	850	38,04020	0,0263
70	2,87937	0,347	900	42,08630	0,0238
80	3,29440	0,304	950	39,18849	0,0255
90	3,70890	0,270	1000	41,25050	0,0242
100	4,12290	0,243	1100	45,37450	0,0220
120	4,95010	0,202	1200	49,49850	0,0202
140	5,77629	0,173	1300	53,62100	0,0186
160	6,60268	0,151	1400	57,74800	0,0173
180	7,42806	0,135	1500	61,87000	0,0162
200	8,25400	0,121	–	–	–

При охолодженні водню нижче 33 К під тиском 1,28 МПа він конденсується в дуже легку (приблизно в 15 разів легшу за воду) прозору безбарвну легкорухому рідину, що не проводить електрику. При подальшому охолодженні до 14 К утворюється твердий водень – біла піноподібна маса, щільність якої в 12 разів менша щільності води.

Водню притаманні ознаки першої і останньої груп періодичної системи хімічних елементів. У хімічних сполуках водень має позитивну валентність, отже, веде себе подібно лужному металу. У гідридах (сполученнях водню з металами) іон водню має негативну валентність.

Водню притаманні сильні відновні властивості. Він може відбирати кисень або галогени від багатьох металів і металідів.

При підвищених температурах водень вступає у сполучення із багатьма елементами. Його хімічна активність зростає під дією світла, електричної іскри та електророзряду, а також в присутності каталізаторів та під впливом елементарних часток атомного розпаду.

Водню характерний особливий випадок алотропії (алотропія – властивість хімічного елементу існувати у вигляді декількох форм простих речовин). Ізотопи атомів H, D і T утворюють двохатомні молекули H_2, D_2, T_2, HD, HT і DT**,** із них молекули H_2, D_2 і T_2 існують в двох ядерно-ізомерних формах спіну: орто-формі і пара-формі. Існування двох модифікацій молекул водню пов'язане з різною взаємною орієнтацією ядерних спінів атомів і, як наслідок, з різними значеннями обертальних квантових чисел.

У молекулах параводню ядерні спіни антипаралельні, обертальні квантові числа парні. Орто-водень має паралельні спіни і непарні квантові числа. При звичайній (293 К) температурі ізотопи водню мають такий рівноважний склад: протій та тритій містять по 75 % пара-форми і по 25 % орто-форми, дейтерій 66,67 % і 33,33 % відповідно. Ізотопи такого складу вважаються нормальними і визначаються (н-H_2), (н-D_2), (н–T_2).

В табл. 1.8 наведено значення в'язкості нормального рідкого і газоподібного водню.

Таблиця 1.8

Коефіцієнт динамічної і кінематичної в'язкості й густини нормального водню у характерних точках [1)]

Умови визначення[1)]		μ, 10^{-6} Па·с	ν, 10^{-6} м/с	ρ, кг/м^3
Параметр	Фаза			
1	2	3	4	5
$T_{пл}$ = 13,95 К	Р	~ 24	0,311	77,15
	Г	0,74	–	–

Продовження табл. 1.8

1	2	3	4	5
$T_{кип}$ = 20,38 К	Р	12,68	0,175	71,07
	Г	1,11	0,925	1,20
$T_{кр}$ = 33,24 К	Г	1,76	2,315	0,76
$T_{кр}$ = 33,24 К	–	3,38	0,107	31,57
$P_{кр} = 12,98 \cdot 10^3$ Па				
T = 273 К	–	8,40	93,698	0,0896
T = 298 К	Г	8,92	108,252	0,0824
T = 373 К	Г	10,30	155,824	0,0661
T = 773 К	Г	16,86	531,861	0,0317

[1)] Значення μ, v та ρ, за винятком їх значень у критичній точці, наведені при p = 0,1013 МПа

У табл. 1.9 зібрано дані щодо теплопровідності рідкого і газоподібного водню для найбільш характерних параметрів.

Таблиця 1.9

Теплопровідність λ водню у характерних точках[1)]

Умови визначення		λ,[1)] Вт/(м·К)	Умови визначення		λ,[1)] Вт/(м·К)
Параметр	Фаза		Параметр	Фаза	
$T_{пл}$ = 13,95 К	Р	0,106	$p_{кр}$ = 1,298 МПа		
	Г	0,012	T = 273 К	Г	0,168
$T_{кип}$ = 20,38 К	Р	0,118	T = 298 К	Г	0,182
	Г	0,016	T = 373 К	Г	0,214
$T_{кр}$ = 33,24 К	Г	0,0248	T = 773 К	Г	0,448
$T_{кр}$ = 33,24 К	–	0,0665	–	–	–

[1)] Значення λ (за винятком при $T_{кр}$ та $P_{кр}$) наведені при p = 0,1013 МПа.

Теплопровідність рідкого нормального водню залежно від температури описується рівнянням [8]

$$\lambda = 0{,}0712 + 0{,}002332T,$$

де λ вимірюється у Вт/(м·К); T – у К.

Для розрахункового визначення теплопровідності стислого водню можна використати співвідношення:

$$\lambda_{P,T} = \lambda_0 + 34{,}31 \cdot 10^{-5}\,\rho^{1,16},$$

де $\lambda_{P,T,}$ – теплопровідність газу при тиску p і температурі T, Вт/(м·К); ρ – густина за таких самих значень p і T, кг/м^3; λ_o - теплопровідність газу при $p = 10^5$ Па.

Таблиця 1.10

Теплопровідність λ бінарних сумішей

H_2, % (об.)	λ, Вт/(м·К)	H_2, % (об.)	λ, Вт/(м·К)	H_2,% (об.)	λ, Вт/(м·К)
1	2	3	4	5	6
H_2–D_2 (0 °C)		H_2–CO_2 (25 °C)		H_2–N_2 (0 °C)	
0	129,0	0	17,8	0	23,03
18,7	135,4	4,7	18,55	15,9	33,51
39,5	142,8	19,3	31,72	39,0	54,55
49,6	146,8	49,6	63,34	65,2	81,17
65,5	152,8	90,59	146,5	80,3	107,55
80,2	160,0	96,38	168,4	100	169,2
100	169,2	100	183,1	–	–
H_2–CO (0 °C)		H_2–CO_2 (75 °C)		H_2–O_2 (22 °C)	
0	22,22	0	20,7	0	24,9
16,3	33,51	23,1	41,95	20	41,4
17,2	43,12	25,0	44,72	40	64,5
56,6	75,46	38,7	62,08	60	92,2
63,4	87,56	53,5	87,71	80	125,7
79,4	113,01	74,8	129,6	100	167,5

Продовження табл. 1.10

1	2	3	4	5	6
100	169,2	100	205,8	–	–
H_2–CO_2 (0 °C)		H_2–CO_2 (620 °C)		H_2–N_2O (0 °C)	
0	15,07	0	63,5	0	15,92
14,2	23,88	28,85	122,8	20,9	29,72
50,0	56,50	48,6	177,2	38,6	44,82
75,0	95,00	56,0	203,5	59,9	71,13
90,1	131,9	76,8	295,2	81,2	113,87
100	169,2	100	433,8	1100	169,2

При виконанні науково-дослідних і дослідно-конструкторських розробок у галузі водневої енергетики необхідно володіти даними, які дають уяву про теплотехнічні властивості водню.

У цьому розділі наведено дані, які свідчать про рівень енергії зв’язку водню з різноманітними елементами, теплоти випаровування, конверсії і згорання водню, а також інформація щодо його теплоутворюючих характеристик (табл.1.11).

Дані про теплоту випаровування нормального водню і параводню наведено в табл. 1.12, 1.13.

Температурна залежність теплоти випаровування нормального водню може бути описана рівнянням

$$\Delta H_{\text{вип}} = 456{,}3 - 0{,}56\,(T - 16{,}6)^2,$$

де $\Delta H_{\text{вип}}$ вимірюється у кДж/кг; T – у К.

Це рівняння може використовуватися і при температурі 14–24 К. Залежність теплоти випаровування орто-пара-складу від температур нижче нормальної точки кипіння може бути розрахована згідно з рівнянням

$$\Delta H_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}\,(n\text{-}H_2) + 1{,}4X + 2{,}9X^2,$$

де $\Delta H_{вип}$ вимірюється у кДж/кг; X – мольна частка орто-модифікації.

Таблиця 1.11

Теплотехнічні властивості водню

Показник	Значення показника	Показник	Значення показника
1	2	3	4
Енергія зв'язку електрона з ядром , еВ	13,595	Теплота випарову-вання при $\Delta H_{вип}$ кДж/кмоль кДж/кг при T = 20 К, p = 0,1013 МПа кДж/кмоль кДж/кг	 917,0 455,0 947,4 470,0
Енергія зв'язку протона з нейтроном у дейтерії, меВ	2,23		
Енергія дисоціації водню у розчині: гемолітичне роз-щеплення на атоми кДж/кмоль кДж/кг гетеролітичне роз-щеплення на іони кДж/кмоль кДж/кг	 435,0 215,8 155,0 76,9	Теплота переходу орто-водню у пара-водень при 20,4 К: кДж/кмоль кДж/кг	 1417,68 703,32
		Теплота згоряння, кДж/кг: вища $Q_в$ нижча $Q_н$	 135377 114484
Теплота утворення водню з атомів, $\Delta H_{298,16}$ кДж/кмоль кДж/кг	 432329 214481	Теплопродуктивність водневоповітряної су-міші стехіометрич-ного складу (α=1), кДж/кг вища $H_в$ нижча $H_н$	 3924 3318

Таблиця 1.12

Теплота випаровування нормального водню $\Delta H_{вип}$ (н-H_2) і параводню $\Delta H_{вип}$ (п-H_2) при різних температурах

T, К	$\Delta H_{вип}$ (н-H_2)		$\Delta H_{вип}$ (п-H_2)		*T*, К	$\Delta H_{вип}$ (н-H_2)		$\Delta H_{вип}$ (п-H_2)	
	кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг		кДж/моль	кДж/кг	кДж/моль	кДж/кг
14	923	457,84	908	450,40	27	770	381,94	750	372,02
15	928	460,32	912	452,38	28	727	360,61	705	349,7
16	931	461,81	915	453,87	29	676	335,32	653	323,9
17	932	462,30	917	454,86	30	612	303,57	587	291,1
18	931	461,81	915	453,87	30,5	575	285,22	547	271,3
19	927	459,82	912	452,38	31	532	263,89	501	248,5
20	921	456,84	905	448,91	31,5	431	213,79	445	220,7
21	912	452,38	895	443,95	32	419	207,84	376	186,5
22	898	445,44	882	437,50	32,5	336	166,87	276	136,9
23	882	437,50	864	428,57	32,98	–	–	0	0
24	861	427,08	844	418,65	33	200	99,21	–	–
25	836	414,68	818	405,75	33,23	0	0	–	–
26	806	399,80	787	390,38	–	–	–	–	–

Таблиця 1.13

Теплота випаровування рідкого параводню $\Delta H_{вип}$ на лінії співіснування рідини і пари

T, К	$\Delta H_{вип}$, кДж/кг	*T*, К	$\Delta H_{вип}$, кДж/кг	*T*, К	$\Delta H_{вип}$, кДж/кг	*T*, К	$\Delta H_{вип}$, кДж/кг
13,8	449,2	18	452,3	23	426,8	28	349,3
14	449,6	19	450,1	24	416,4	29	323,1
15	451,8	20	446,5	25	404,0	30	290,5
16	453,0	21	441,8	26	389,0	31	248,4
17	453,2	22	435,1	27	370,9	32	188,5

Дані про теплоємність газоподібного водню наведено в табл. 1.14.

Таблиця 1.14

Середня теплоємність газоподібного водню c_{pm} при тиску p = 0,1 МПа і різних температурах

T, К	c_{pm}		T, К	c_{pm}	
	кДж/(кг·К)	кДж/(м³·К)		кДж/(кг·К)	кДж/(м³·К)
273	14,195	1,277	1873	15,294	1,375
373	14,354	1,291	1973	15,383	1,383
473	14,421	1,297	2073	15,472	1,392
573	14,446	1,299	2173	15,561	1,399
673	14,477	1,302	2273	15,648	1,408
773	14,508	1,305	2373	15,736	1,414
873	14,541	1,308	2473	15,819	1,423
973	14,587	1,312	2573	15,902	1,430
1073	14,641	1,317	2673	15,983	1,437
1173	14,706	1,322	2773	16,064	1,445
1273	14,776	1,329	2873	16,141	1,453
1373	14,850	1,336	2973	16,215	1,460
1473	14,934	1,343	3073	16,312	1,468
1573	15,023	1,351	3173	16,383	1,474
1673	15,113	1,359	3273	16,454	1,481
1773	15,202	1,367	–	–	–

1.4. Сфери ефективного використання водню

Згідно з існуючими прогнозами найбільш важливими напрямками водневої технології в наступному столітті стануть: синтез аміаку і метанолу, синтез газоподібних і рідких вуглеводнів, гідрогазифікація твердого палива, гідропереробка та очищення рідких палив, пряме відновлення руд чорних і

кольорових металів, отримання чистих металів, спікання металевих порошків, виробництво авіаційного, автомобільного і ракетного палив, палива для газових турбін і магнітогідродинамічних генераторів.

Крім того, згідно прогнозів, до 2025 р. виробництво водню зросте у порівнянні з 2005 р. не менш ніж у 7–8 разів, при цьому очікується наступний розподіл водню між споживачами: виробництво синтетичного палива – 65 %; виробництво аміаку, метанолу та інших хімічних продуктів –15 %; використання як палива для авіації та автотранспорту – 11 %; потреби нафтохімії – 4 %; потреби електроенергетичної галузі – 3 %; інші потреби – 2 %.

У довгостроковій перспективі (40–50 років) слід очікувати подальших структурних змін серед споживачів водню, що будуть пов'язані з промисловим опануванням технології отримання водню з води на основі термохімічних циклів. Використання таких майже невичерпних джерел, як атомна і сонячна енергія, відкриє нові можливості для широкого застосування водню як енергетичного і побутового палива (табл. 1.15).

Таблиця 1.15

Прогноз споживання водню на першу половину XXI століття

Споживач	Необхідна кількість	
	млрд. т	млрд. $м^3$
Промислові топки і печі	0,74–0,81	8200–8900
Транспортні потреби	0,60–0,64	6700–7100
Отримання синтетичних вуглеводнів	0,55	6100
Побут і торгівля	0,37–0,41	4100–4500
Хімічна технологія	0,32	3600
Металургія	0,09	1000
Усього:	2,67–2,82	29700–31100

Досвід підтверджує те, що в промисловості, на транспорті та у побуті водень, завдяки його унікальним властивостям, може бути використаний з більшою енергетичною ефективністю, ніж традиційне вуглеводневе паливо. Достатньо 736 одиниць енергії, отриманих при використанні водню, щоб досягти такого ж ефекту, як і при використанні 1000 одиниць енергії з органічного палива. Отже, застосування водню в цілому на 26 % вигідніше, ніж використання для тієї ж потреби органічного палива. В окремих сферах цей ефект ще більший. Так, у промисловості він сягає 30 %. Особливо суттєва економія досягається при генерації енергії за допомогою електрохімічних елементів, коефіцієнт корисної дії яких при використанні водню зростає на 45–55 % порівняно із застосуванням органічного палива.

Розглянемо детальніше конкретні приклади використання водню в деяких сферах економіки.

Вибір водню як палива для двигунів внутрішнього згоряння, що є основними джерелами забруднення навколишнього середовища міст і промислових центрів, було зроблено на підставі аналізу й порівняння його фізичних і хімічних властивостей з такими ж показниками інших найбільш важливих видів палива. При цьому були враховані такі фактори, як наявність його значних запасів, вартість сировини для отримання, безпека виробництва, економічність транспортування до місць споживання, мінімальні переробки в конструкціях обладнання й низький рівень забруднення навколишнього середовища при виробництві і споживанні. За цими показниками водень виявився конкурентоспроможним порівняно з будь-яким вуглеводневим паливом, переважаючи їх за екологічною сумісністю з довкіллям.

З огляду на дані експлуатації (характеристики горіння водню і бензину в суміші з повітрям див. табл.1.16) можемо констатувати, що використання водню як палива в ДВЗ має безперечні переваги щодо основних техніко-економічних

показників. Більш того, навіть невелика його домішка до традиційного палива (5–10 %) дозволяє в міських умовах експлуатації автомобіля скоротити витрату бензину на 20–30 %, приблизно вдвічі зменшити емісію вуглеводів. Крім того, це призводить до зменшення викидів CO_2 у 10 разів, а NO_x – у 5 разів. Згадане вище так само стосується і стаціонарних, і судових енергоустановок із ДВЗ, що використовують водень.

Таблиця 1.16

Характеристики горіння водню і бензину в суміші з повітрям

<table>
<tr><th>Показник</th><th>Водень</th><th>Бензин</th><th>Показник</th><th>Водень</th><th>Бензин</th></tr>
<tr><td>Енергія запалення, мДж</td><td>0,02</td><td>0,25</td><td rowspan="2">Швидкість поширення полум’я, см/с</td><td rowspan="2">≈ 270</td><td rowspan="2">≈ 30</td></tr>
<tr><td>Відстань гасіння, см</td><td>0,06</td><td>>0,25</td></tr>
<tr><td>Температура запалення, К</td><td>903</td><td>724</td><td rowspan="2">Теплота згоряння:
нижча, кДж/кг суміші при стехіометричній витраті повітря, кДж/м^3</td><td rowspan="2">$120\cdot10^3$
3180</td><td rowspan="2">$44\cdot10^3$
3710</td></tr>
<tr><td>Межі запалення за об’ємним вмістом, %</td><td>4,7–74,2</td><td>0,59–6,00</td></tr>
<tr><td>Коефіцієнт дифузії, см^2/с</td><td>0,63</td><td>0,08</td><td>Стехіометрична витрата повітря, кг/кг</td><td>34,20</td><td>14,95</td></tr>
</table>

Моторні властивості водню дозволяють зробити деякі припущення про можливість і доцільність застосування водню як палива для сучасних автомобільних двигунів.

Широкі концентраційні межі згоряння водню в повітрі (α = 0,15–10) дають змогу перейти до якісного регулювання двигунів, що працюють за циклом Отто. Це значно знизить насосні втрати, що в поєднанні з іншими факторами (поліпшенням повноти згоряння, чудовим сумішеутворенням і стабільністю складу суміші по циліндрах) може істотно

вплинути на підвищення ефективного ККД двигуна.

Відомо, що ступінь досконалості будь-якого двигуна визначається тим, наскільки його реальний цикл відповідає теоретичному. Для ДВЗ з іскровим запалюванням, що працюють за циклом з підведенням тепла при постійному об'ємі, ця відповідність визначається швидкістю згоряння, тому що теоретичний цикл припускає миттєве підведення тепла, тобто безмежну швидкість згоряння. У цьому плані реальний цикл двигуна при роботі на водні набагато ближче до теоретичного, ніж при роботі на будь-якому вуглеводневому паливі.

Широкі концентраційні межі й висока швидкість згоряння водню в повітрі дають можливість організувати якісне регулювання робочого процесу двигуна, при цьому навіть на повному навантаженні коефіцієнт надлишку повітря нижче одиниці використовувати недоцільно. Порівнюючи ККД бензинового двигуна, для якого оптимальний коефіцієнт надлишку повітря дорівнює 0,85–0,9, і водневого двигуна, можна зазначити, що теоретично ККД останнього повинен бути на 10–15 % вище. На часткових навантаженнях у двигуні з кількісним регулюванням на зниження ККД значно впливає дроселювання, якого можна уникнути у водневому двигуні при якісному регулюванні.

Разом із зазначеним певний позитивний вплив на ККД водневого двигуна може мати менша тепловіддача у стінки камери згоряння внаслідок більш низької випромінювальної здатності водневого полум'я порівняно з вуглеводневим.

Високі швидкості згоряння водневоповітряної суміші в широкому діапазоні коефіцієнтів надлишку повітря дають гарантію стабільного перебігу робочого процесу на всіх режимах роботи двигуна, однак при згорянні сумішей, за складом близьких до стехіометричних, за рахунок дуже високої швидкості згоряння можливе різке збільшення швидкості наростання тиску в циліндрі у порівнянні з циклом на бензині. Це, у свою чергу, зумовлює більш високу максимальну температуру циклу водневого двигуна.

Більш високі температури циклу і наявність вільного кисню в камері згоряння (α = 1,0–1,15) на режимах повних навантажень водневого двигуна повинні сприяти більш інтенсивному утворенню оксидів азоту, ніж у бензиновому двигуні. Однак на часткових навантаженнях за рахунок якісного регулювання ($\alpha > 1,5$) можливе різке зниження емісії оксидів азоту до незначних рівнів.

З огляду на широкі концентраційні межі й високу швидкість згоряння водню і його високий коефіцієнт дифузії він може бути використаний як домішок, що ініціює процес згоряння бідних вуглеводневоповітряних сумішей.

Застосування водню як додаткового палива для бензинових автомобільних двигунів відкриває можливість визначити принципово новий підхід до організації робочого процесу. При мінімальній модифікації сучасного бензинового двигуна, що має відношення в основному до системи живлення, можна значно підвищити його паливну економічність і помітно знизити рівень токсичності відпрацьованих газів.

Глава 2

АЛЬТЕРНАТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ГЕНЕРАЦІЇ І ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ В ТРАНСПОРТНІЙ ТА СТАЦІОНАРНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Для одержання водню принципово придатний будь-який процес, що здатен розірвати валентний зв'язок H–O–H. Цю задачу можливо вирішити різноманітними технологічними способами: газифікацією вугілля, паровою каталітичною конверсією вуглеводів, парокисневою каталітичною конверсією вуглеводів, високотемпературною конверсією вуглеводів, металопаровим процесом розпаду води, електролізом води; термохімічними і фотокаталітичними способами розкладу води, радіолізом і прямим термічним розкладом води, фотолізом води в ультрафіолетовій частині спектру (з енергією фотона в межах 5,0–12,6 еВ), біоконверсією води тощо.

Структурна схема основних методів отримання водню представлена на рис. 2.1.

Енергетичний коефіцієнт процесу виробництва водню характеризується відношенням кількості тепла, отриманого при зпалюванні 1 $м^3$ водню (за нижньою теплотою згоряння), до загальної кількості енергії, витраченої безпосередньо на його виробництво.

Технічний водень, що виробляється промисловістю, повинен відповідати вимогам, які викладені в [1]. В залежності від способів одержання виробляється технічний водень чотирьох марок: А-водень, одержаний електролізом води; Б-водень, одержаний залізо-паровим способом і взаємодією феросиліцію з розчином луги; В-водень, одержаний електролізом хлоридів і паровою конверсією вуглеводневих газів. За фізико-хімічними показниками технічний водень повинен відповідати вимогам і нормам, зазначеним в табл. 2.1.



Рис. 2.1. Структурна схема основних методів отримання водню

Більш детальна інформація про техніко-економічні показники зазначених методів отримання водню представлена в [2, 3]. Зупинимося на тих методах виробництва і використання водню, які отримали розвиток в роботах ІПМаш НАН України.

Таблиця 2.1

Норми на технічний водень [4]

Найменування показника	Норми для марок					
	А	*Б*		*В*		
		вищого гатунку	1-го гатунку	вищого гатунку	1-го гатунку	2-го гатунку
1	2	3	4	5	6	7
Вміст водню в перерахунку на сухий газ, % (об.) не менше	99,99	99,95	99,8	98,5	97,5	95,0

Продовження табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
Загальний вміст газів: кисню, азоту, оксиду вуглецю, метану, діоксиду вуглецю в перерахунку на сухий газ, % (об.) не більше у тому числі:	0,01	0,05	0,2	1,5	2,5	5,0
кисню, не більше	0,01	0,05	0,2	0,3	0,4	0,5
оксиду вуглецю, не більше	Не визначається	Відсутність	–	0,2	0,3	1,2
діоксиду вуглецю, не більше	Те саме	Те саме	–	0,2	0,2	1,0
Концентрація водяної пари при 20 °С і 0,101 МПа, г/м^3: в трубопроводах і гумовотканинних газгольдерах, не більше	25,0	5,0	25,0	25,0	25,0	25,0
в балонах під тиском, не більше	0,2	0,2	1,0	1,0	1,0	1,0
Вміст лугу	Не визначається	Не визначається		Повинен витримувати випробування за п. 4.6 ГОСТу		
Вміст сірководню	Те саме	Відсутність		Повинен витримувати випробування за п. 4.7 ГОСТу		
Вміст хлору	Те саме	Не визначається		Повинен витримувати випробування за п. 4.8 ГОСТу		
Вміст оливи	Те саме	Не визначається		Повинен витримувати випробування за п. 4.9 ГОСТу		

2.1. Термодинамічні основи отримання водню з використанням енергоакумулюючих речовин

Традиційні методи отримання водню вимагають, як правило, великих капітальних витрат. Як альтернативу доцільно розглянути концепцію, що базується на використанні енергоакумулюючих речовин (ЕАР), які можна багаторазово окисляти і відновлювати, тобто застосовувати їх як акумулятори при отриманні та використанні енергії. Згідно класифікації [5] ЕАР поділяють на дві групи: ЕАР, що виділяють акумульовану енергію при хімічній взаємодії з водою; ЕАР, що виділяють акумульовану енергію в результаті зовнішнього фізичного впливу.

До ЕАР першої групи відносять відновлені з оксидів або інших сполук метали з малим атомним номером (B, Be, Si, Al, Mg, Ca, Li), а також гідриди ряду металів (LiH, NaH, MgH_2, CaH_2, ScH_2, TiH_2, LaH_2, $A1H_3$, $LiBH_4$, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, B_2H_6, B_6H_8) та інщі високоенергетичні сполуки [6].

До ЕАР другої групи відносять речовини в атомарному та метастабільному стані, які за певних умов віддають акумульовану енергію в результаті рекомбінаційних процесів, а також високотеплоємнісні композиції, які здатні виділяти енергію в реакціях фазового переходу.

Розглянемо більш детально використання ЕАР, які відносяться до першої групи.

З метою здешевлення виробництва кінцевого продукту – водню в [7, 8] запропоновано технології отримання високоенергетичних ЕАР першої групи з низькосортного вугілля Середньої Азії, Сибіру і Донбасу, які можна використовувати для промислового виробництва водню. Оскільки очікується, що в найближчому майбутньому споживання водню сягне сотень мільйонів тонн, то природні запаси вихідних речовин повинні бути великомасштабні з високим вмістом мінеральної складової. Вугілля Кансько-

Ачинська, Екібастуза і ряду вугільних родовищ Донбасу і Львівського басейну задовольняють ці вимоги, зокрема, мінеральна частина вугілля з цих регіонів у своєму складі містить 13–28 % оксиду алюмінію, 7,7–8 % оксиду заліза, 47–59,7 % оксиду кремнію, 2,9–26 % оксиду кальцію та інші елементи. При спалюванні такого вугілля на ТЕС з продуктів цього окислення можна отримати високореакційні сплави, придатні для промислового виробництва водню. Теоретично при виборі хімічного складу гідрореагуючої ЕАР слід керуватися рядом активності металів, згідно з яким всі метали, які стоять лівіше H_2, витісняють його з кислот і води. Однак придатність тієї чи іншої гідрореагуючої речовини (ГРР) визначається, переважно, призначенням і конструктивною схемою установки, що реалізує її хімічну реакцію з рідким компонентом [9].

В [10] розглянуто механізм взаємодії ЕАР з водою на прикладі Al і його сплавів. Алюміній, як відомо, в звичайних умовах з водою не реагує через наявність на його поверхні захисної оксидної плівки. Проте, сам по собі Al є дуже активним металом і при знятті з його поверхні оксидної плівки активно реагує з водою з виділенням водню [11]. Крім того, алюміній є найпоширенішим в природі металом з вмістом в земній корі до 8,05 %. Ці обставини дозволяють розглядати Al і створені на його основі ГРР як найбільш перспективні для широкого застосування в різних пристроях отримання водню.

Алюміній за поширеністю в природних мінералах посідає третє місце (після кисню і кремнію) і має розвинену інфраструктуру промислового виробництва. В [12–14] на основі алюмінію і деяких інших металів (магнію, бору, кремнію) розглянуто властивості високореакційних сплавів, які мають високу спорідненість до води і можуть застосовуватись як енергоакумулюючі речовини. За рівнем температури реакції сплави поділяються на три групи: низькотемпературні (223–273 К), середньотемпературні (273–573 К) і високотемпературні (573–2273 К). Встановлено, що сплави алюмінію в

водному середовищі руйнуються за механізмом розтріскування, який має міжкристалеву природу. Час виникнення процесу розтріскування і появи тріщин залежить від багатьох факторів. На основі результатів експериментальних досліджень з'ясовано, що швидкість розвитку тріщиноутворення при реакції алюмінію і його сплавів з воднем наближається до рівня 10^{-8} см/с [15].

З практичної точки зору найбільший інтерес представляють технології з використанням низькотемпературних сплавів для отримання водню. У роботах [10, 16] показано, що додавання до складу алюмінію галію, індію, олова, цинку або інших металів, схильних утворювати низькотемпературну евтектику, забезпечує розчинення його у воді внаслідок протікання міжкристалевої корозії в об'ємно-неоднорідному сплаві.

Для виготовлення низькотемпературних сплавів і композицій на їх основі можливо використовувати вторинний алюміній марок АВ92, АВ91, АВ88, АВ86 з додаванням вказаних металів-активаторів.

Заслуговує на увагу процес отримання водню з води із використанням сплавів феросилікоалюмінію ФСА 11 і ФСА 16, отриманих із неорганічної частини низькокалорійного вугілля. Висока активність цих сполук пояснюється значною неоднорідністю поверхні і рихлою структурою частинок. Додатковою причиною є наявність природних домішок, які у розчині лугу створюють мікрогальванопари, сприяючі інтенсивному розмиванню оксидного шару.

До сплавів, взаємодіючих з водою при високій температурі, належить активований алюміній марок АМГТ і АГОІМ. Сплав алюмінію марки АГОІМ має наступний склад (мас. частка %): галію, олова, індію по 1 % кожного, магнію 2 % і алюмінію 95 %. Сплав алюмінію марки АМГТ містить масові долі активуючих добавок: 1,5 % сплаву Гутрі, 1,5 % мішметалу марки МЦ-40 і 97 % – алюміній. Сплав Гутрі містить (мас. доля %): свинцю – 25,3, кадмію – 9,1, вісмуту – 37,4, олова – 11,7, індію – 16,5. Мішметал марки МЦ-40 представляє собою сплав, мас. доля %: церію – 40, лантану – 35, недиму та інших

РЗМ – 20, ітрію – 5. Метали-активатори на основі РЗМ, що вводяться в алюміній, володіють надзвичайно високою реакційною здатністю реагувати з водою із виділенням водню. Так, активований алюміній марки АМГТ взаємодіє з водою зі швидкістю $1 \cdot 10^6$ л/(м$^2 \cdot$с) при 1397 °С за 0,0263 с. Швидкість взаємодії алюмінію з водою залежить від розміру його частинок. При середньому діаметрі частинок 6 мкм з 1 м^2 поверхні частинок в секунду виділяється 21000 л водню. Для частинок діаметром 2 мкм швидкість виділення водню може сягати 35000 л/(м$^2 \cdot$с) [17–19].

Водневі реакторні установки, що використовують ГРР, поділяються на системи високого і низького тиску [20, 21]. До складу установок низького тиску, працюючих по силіколевому методу, входять: реактор, шнековий живильник, ємність для приготування розчину лугу, конденсатор змішування, трубопроводи, арматура, насоси (рис 2.2).



Рис. 2.2. Схема автоматизованої реакторної установки (УВР): *1* – реактор, *2* – манометр, *3* – вентиль пневмокерований, *4* – ємкості для реагентів, *5* – мішалки для приготування реагентів, *6* – вентилі, *7* – насоси поршневі, *8* – теплообмінник з електронагрівом, *9* – ємність для продуктів реакції, *10* – балони для водню, *11* – осушувач силікогелевий, *12* – сепаратор, *13* – конденсатор, *14* – вогнегасник, *15* – мембрана запобіжна, *16* – термометр електроконтактний (термопара)

Реактор являє собою тонкостінну посудину з ребрами жорсткості. Корпус посудини може бути овальної, циліндричної або прямокутної форми. Об'єм газогенераторів коливається у межах 1,6–4,5 м^3. Реагуючі компоненти займають третю частину об’єму апарату, а незаповнений простір забезпечує сепарацію газорідинного потоку. Циркуляція розчину, що виникає при газоутворенні, призводить до змиву продуктів реакції з поверхні твердих частинок і прогрівання поступаючих в реактор потоків взаємодіючих речовин. З підвищенням рівня розчину застосовують примусову циркуляцію потоків, для чого на кришці апарату встановлюють одну або дві мішалки.

Для отримання 1 м^3 водню необхідно 5,5 л води, 0,86 кг NaOH і 0,585 кг ФС 75 [22–24]. Газогенератори відрізняються простотою конструкції і високою надійністю [25, 26].

У табл. 2.2 наведено дані щодо залежностей швидкості виділення водню і повноти реакції сплавів ФСА і ФС від концентрації їдкого натру і початкової температури $t_{поч}$ = 90 °С.

Таблиця 2.2

Залежність швидкості виділення водню і повноти реакції сплавів ФСА і ФС від концентрації їдкого натру і початкової температури $t_{поч}$ = 90 °С.
Дисперсний склад (0,5–1,5)·10^{-3} м, m = 5·10^{-3} кг.

Тип сплаву	Концентрація їдкого натру, масова частка, %	Максимальна температура t_{max}, °С	Час реакції $\tau \cdot 10^{-3}$, с	Максимальна швидкість реакції $W \cdot 10^3$, м^3/(кг·с)	Повнота реакції α, %
1	2	3	4	5	6
ФСА 4	13,3	107	3,3	0,8	60
ФСА 30	10 13,3	91 94	4,92 4,8	0,42 0,46	28 30
ФСА 32	13,3	104	3,6	0,17	54

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5	6
А-98КаМг	10 13,3	105 107	0,11 0,1	8,7 8,8	99 99
АВ 86	10 13,3	94 96	0,9 0,85	3,51 3,53	96,4 98

Встановлено, що основними параметрами, які впливають на процес виділення водню з води, є температура, концентрація лугу, тиск у реакторі та процентний вміст алюмінію в сплаві. В таблиці 2.3 представлені основні чинники, які впливають на повноту реакції виділення водню для сплавів ФСА (ФСА 25, ФСА 30).

Таблиця 2.3

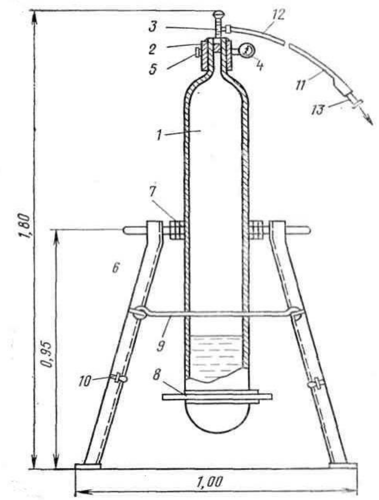
Залежність повноти реакції від температури, тиску, концентрації їдкого натру та вмісту алюмінію в сплавах ФСА

№ досліду	Температура реакції Х1, °С	Концентрація NaOH Х2, масова частка, %	Вміст алюмінію Х3, масова частка, %	Тиск у реакторі Х4, МПа	Повнота реакції Х5, %
1	2	3	4	5	6
1	120	13,3	25	1,06	59
2	121	13,3	25	1,07	60
3	123	13,3	25	1,07	61
4	122	13,3	25	1,07	61,5
5	124	13,3	25	1,07	63
6	125	13,3	25	1,07	64
7	126	13,3	25	1,075	64,5
8	133	10	25	1,1	67
9	130	13,3	25	1,1	65
10	135	13,3	29,8	0,96	65

Продовження табл. 2.3

1	2	3	4	5	6
11	133	13,3	29,8	0,94	61
12	134	10	29,8	0,92	61
13	92	13,3	29,8	0,44	29
14	90	10	29,8	0,06	27

На рис. 2.3 представлено газогенератор АВГ-45 (а – у розрізі, б – зовнішній вигляд), а у табл. 2.4 – масогабаритні та ресурсні характеристики газогенераторів такої конструкції.



а



б

Рис. 2.3. Балонний газогенератор АВГ-45:
а – у розрізі; б – зовнішній вигляд у зборі;
1 – реактор; *2* – головка; *3* – вентиль; *4* – манометр; *5* – клапан запобіжний; *6* – штатив; *7* – обойма верхня із піввіссю; *8* – обойма нижня з рукоятками; *9* – крюк складальний великий; *10* – крюк складальний малий; *11* – шланг дюритовий; *12* – накінцівник шлангу з накидною гайкою; *13* – патрубок шлангу

Виходячи з призначення і принципу роботи генератора водню, можна сформулювати такі вимоги до ГРР:

– гідрореагуюча речовина має реагувати з водою в широкому діапазоні зміни тиску;

– ГРР має зберігати механічну міцність в процесі реакції з водою;

– реакційна здатність реакції ГРР з водою має бути досить високою для забезпечення відповідності генерації водню потребам споживача, в той же час взаємодія ГРР з водою не повинна мати вибуховий характер;

– тепловий ефект реакції ГРР з водою має бути досить високим для генерації водню з високою ентальпією;

– для виготовлення гідрореагуючої речовини необхідно використовувати не дефіцитні компоненти;

– технологія виробництва ГРР має бути придатною для широкомасштабної реалізації [27].

Таблиця 2.4

Характеристики балонних водневих реакторів [25]

Об'єм $V{\cdot}10^3$, $м^3$	Діаметр *d*, м	Довжина *l*, м	Маса *m*, кг	Робочий тиск, *P*, МПа	Висота рівня рідини *h*, м
1,13	0,072	0,25	51	50	0,12
45	0,205	1,54	64	15	0,3
80	0,304	1,38	135	15	0,9
200	0,338	2,62	540	40	0,8

З метою вибору ГРР, які відповідають цим вимогам, були розглянуті характеристики реакції з водою таких металів, як Li, Na, Al, Mg, їх з'єднань і сплавів, які вже зарекомендували себе в різних технологічних пристроях отримання водню з води, або представляють інтерес з точки зору перспектив створення зразків і мають поліпшені фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики [28].

У табл. 2.5 представлені відомості про кінетичні і експлуатаційні характеристики різних ГРС [29].

Таблиця 2.5

Технічні характеристики ГРР

Тип ГРС		Кількість осн. компонента, % мас.	Кількість виділеного водню, м^3 /кг	Швидкість реакції, м^3/(кг·с), 10^{-4}	Макс. тиск, МПа
Осн. компонент	Акт. добавки				
A1	La, Zn, Sn	85	1,02	0,2–0,5	3,0
СК-30[1]	Хлориди Zn, Mg, Ni	80–90	1,0–1,2	0,2–0,5	3,0
Si	Ba, Ca, A1	45–63	1,1–1,3	0,3–0,5	3,0
Mg	–	90–95	0,84–0,87	0,5	3,0
A1	LiH	74–95	1,2–3,1	0,3–0,5	3,5
Si	LiH	74–95	1,2–3,1	0,5	3,5
Li, Mg	A1, B, Si	74–95	1,2–3,1	0,5	3,5
Li	Na20	18–92	0,3–1,4	0,9–4,5	4,5
NaA1H4	–	75–95	1,2 ÷1,5	48,3–162	4,0
Al	NaH(Na)	50–50	0,8–2,0	46,2–150	3,5
Al	LiH(Li)	50–50	0,8–2,0	21,0–70,2	3,5
NaBH4	B203	95	2,2	–	4,0
ФС-80[2]	NaOH	85	1,2	0,55–0,6	3,0
CaH2	–	91	1,064	21,4–70,2	3,5
Al	Li,Na2O	16–75	1,1–1,4	21,4–70,2	4,0
СК-30[1] – сплав кремнію з кальцієм (силікокальцій); ФС-80[2] – сплав кремнію з залізом (феросиліцій)					

Виходячи з наведених значень по швидкості реакції і діапазону робочих тисків, найбільш перспективними є ГРР на основі АГН і композитної суміші АГНК.

Конструктивні особливості систем зберігання і подачі (СЗП) водню з використанням ГРР визначаються, з одного боку,

вимогами, що висуваються до них споживачем водню (ЕУ або її елементами), а з іншого боку – технологічними параметрами самого процесу генерації водню (температура процесу, тиск, ступінь чистоти водню в системі, якісний і кількісний склад продуктів реакції тощо). Так, рівень тиску в системі може обмежуватися не тільки його впливом на швидкість реакції, а й водневостійкістю конструкційних матеріалів. З ростом тиску у системі підвищується і металоємність СЗП, а відповідно і її масогабаритні характеристики.

Апаратурне оформлення обладнання для здійснення подібних реакцій реалізовувалося, в основному, при організації процесів отримання водню для наповнення радіозондових оболонок в польових умовах. Конструкції установок для реалізації цих реакцій без особливих змін збереглися до теперішнього часу. У системах авіаціних гідрометеослужб водень і сьогодні отримують в балонних газогенераторах періодичної дії [30]. Кількість водню, виробленого в подібних газогенераторах за одне завантаження, не перевищує 1,5 $м^3$. Перевагою цих апаратів є можливість отримання водню високого тиску, а основним недоліком – трудомісткість процесу обслуговування, особливо при виконанні операції з видалення продуктів реакції, а також значні масогабаритні характеристики.

Реакторні установки періодичної та безперервної дії продуктивністю до сотень кубічних метрів водню на годину містять комплект допоміжного обладнання (мішалка, теплообмінники, насоси тощо) і монтуються, як правило, на шасі автомашин. Розширення областей застосування водню зажадало перегляду діапазону продуктивності і параметрів експлуатації систем отримання водню, що призвело до зміни і схемних рішень СЗП.

В Інституті проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України (м. Харків) велися роботи в рамках програми з водневої енергетики, пов'язані з розробками нових методів отримання водню і обладнання, необхідного для проведення цих процесів. У разі організації процесів отримання водню на борту

транспортного засобу на перший план висуваються такі вимоги, як низькі масогабаритні характеристики, задовільна транспортабельність вихідних речовин, можливість швидкого запуску установки, простота технологічної схеми, легкість перезарядки, нескладний монтаж і демонтаж, а також високий рівень пожежовибухобезпеки.

Конструктивне рішення СЗП водню, як правило, визначається типом воденьвміщуючої речовини, методом виділення водню, тривалістю зберігання енергоносія та додатковими вимогами, що зумовлюються особливостями її розташування та експлуатації.

Створена в ІПМаш НАНУ автомобільна реакторна установка періодичної дії [31] була призначена для забезпечення водневим паливом двигуна автомобіля «Москвич-412». Дослідний зразок реактора мав циліндричну ємність об'ємом $12{,}7 \cdot 10^{-3}$ м^3, забезпечену штуцерами для завантаження ЕАР, подачі води, відведення отриманого водню, відведення продуктів реакції і приєднання контрольно-вимірювальної апаратури. Схема розміщення реактора на борту автомобіля і його зовнішній вигляд представлені на рис. 2.4.

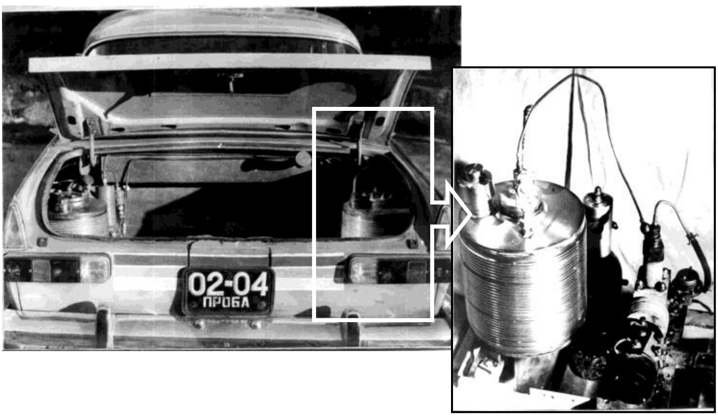


Рис. 2.4. Реактор та схема його розміщення на борту автомобіля

Для генерації водню використовувався алюмінієвий порошок (розмір частинок $(1\div5)\cdot10^{-3}$ м з добавками активуючих елементів [11, 17]. Розподіл рідини в шарі порошку забезпечувався розгалуженою системою каналів для її підведення. Крім того, до складу установки крім реактора, насоса і газового фільтра входили: ємність і фільтр для води, зворотний клапан між насосом і реактором, а також з'єднувальні трубопроводи.

Завантаження в реактор 10 кг ЕАР (алюмінієвого порошку) і 12,5 л води забезпечувало ≈6 м^3 водню при температурі процесу в реакторі на рівні 600 К і тиску 4 МПа. Максимальна продуктивність не перевищувала показник $0{,}45\cdot10^{-3}$ кг/с, що забезпечувало ефективну роботу двигуна при пробігу автомобіля до 80 км.

Досвід експериментальної експлуатації реактора дозволив розробити проект автомобільної СЗП безперервної дії продуктивністю $0{,}097\cdot10^{-3}$ кг/с водню з робочим тиском в реакторі на рівні 0,6 МПа.

Для збільшення дальності пробігу автомобіля при використання водню, було запропоновано його подачу в ДВЗ в комбінації з традиційними моторними паливами [32]. Водень має ряд істотних переваг перед традиційними нафтовими моторними паливами:

– висока питома теплота згоряння і мала енергія займання;

– гарна займистість водневоповітряної суміші в широкому діапазоні коефіцієнтів надлишку повітря, що забезпечує надійний запуск двигуна за низьких температур;

– висока антидетонаційна стійкість, яка припускає роботу при високих ступенях стиснення (на рівні 14 і вище);

– високі швидкість і повнота згоряння дозволяють наблизити реальний цикл роботи ДВЗ з іскровим запалюванням до ідеального з підведенням теплоти при постійному об’ємі, що забезпечує збільшення ККД циклу.

Як показали численні дослідження, важливим є також те, що добавка водню при спалюванні збіднених бензоводнево-

повітряних сумішей істотно підвищує повноту вигоряння палива ($\eta_г$), знижує рівні утворення NO_x, інгібує процеси утворення канцерогенних речовин (КР) і твердих часток [33].

В [34–36] показано, що використання водню в енергетичних установках забезпечує їх роботу з високою експлуатаційною паливною економічністю, параметричною надійністю і екологохімічною безпекою.

Додавання водню до вуглеводневого палива супроводжується збільшенням співвідношення Н/С і відповідно зростанням стехіометричних коефіцієнтів та абсолютного значення повної ентальпії композитного палива. Вплив додавання водню на термохімічні характеристики двокомпонентних паливних композицій (при T = 298 К) ілюструє табл. 2.6 [34–36].

Таблиця 2.6

Вплив додавання водню на термохімічні характеристики композитних палив

Показник	Значення показника		
Добавка H_2, % (мас.)	0	10	20
Еквівалентна формула	$C_{7,16}H_{14}$	$C_{7,16}H_{25,1}$	$C_{7,16}H_{38,98}$
Відношення Н/С	1,96	3,51	5,44
L_0, моль/моль	50,20	64,50	81,25
l_0, кг/кг	14,84	16,84	18,83
Повна ентальпія, кДж/моль (кДж/кг)	–194,7 (–1948,9)	–175,2 (–1701,0)	–155,8 (–1559,1)

З рис. 2.5 видно, що зі збільшенням маси водню g_{H_2}, який додається до паливної суміші, істотно зростає показник стехіометричного коефіцієнту $l_{0\Sigma}$.

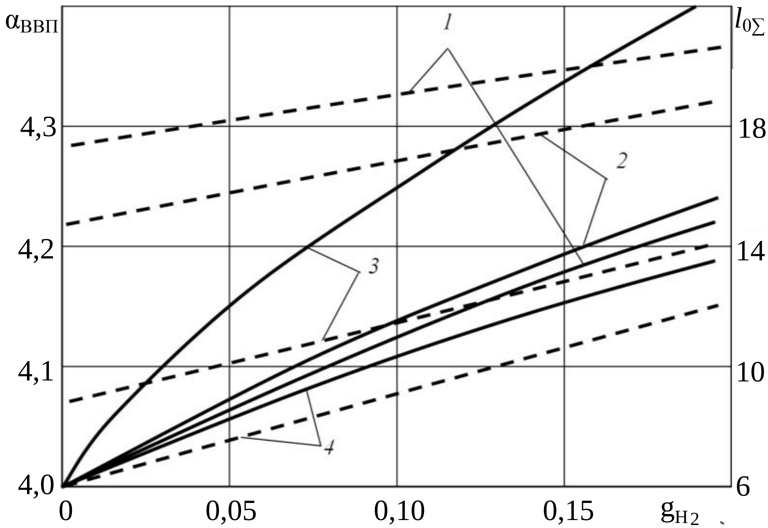


Рис. 2.5. Залежність коефіцієнта надлишку повітря (суцільні криві) і стехіометричного коефіцієнта (штрихові криві) від частки добавки водню:

1 – метан; *2* – дизельне паливо; *3* – етанол; *4* – метанол

Залежність нижньої концентраційної межі поширення полум'я ряду вуглеводневих палив (ВВП) від вмісту водню представлена на рис. 2.6. Наведені дані свідчать, що зі збільшенням g_{H_2} істотно підвищується показник $\alpha'_{УВТ}$ тобто розширюється зона стійкого спалювання збіднених паливних композицій.

Характерною особливістю сучасних моторних палив, що отримуються з нафти, а також широкофракційних синтетичних палив, одержуваних з вугілля і сланців, є підвищений вміст ароматичних вуглеводнів (АВ). Встановлено, що процеси піролізу зазначених палив (особливо палив зі вмістом АВ більше 30 %), а також утворення твердих частинок (ТЧ) і КР в камерах згоряння теплових двигунів зумовлені високою чутливістю зазначених процесів до зміни вмісту АВ у вхідному паливі. Так, при збільшенні вмісту АВ в дизельному паливі з

32 % до 57 % (при відповідному зниженні водневого показника) рівні викидів аерозольних частинок з відпрацьованими газами (ВГ) збільшуються в 3–4 рази, а рівні поліароматичних вуглеводнів (бенз(α)пірен) (БП), як індикатора наявності КР, – в 5–8 разів [37, 38].

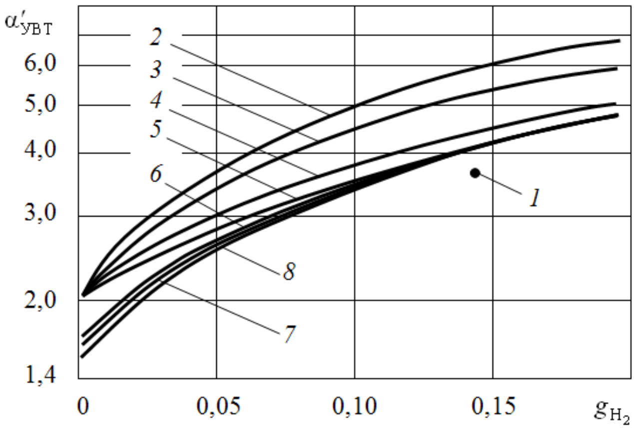


Рис. 2.6. Залежність граничного по збідненню коефіцієнту надлишку повітря від частки добавки водню:
1 – експериментальна точка для керосино-водневого палива;
2 – метанол; *3* – етанол; *4* – бензин; *5* – метан; *6* – гас;
7 – JP-5; *8* – дизельне паливо

Перспективним методом зниження канцерогенно-мутагенної небезпеки ДВЗ і зменшення експлуатаційної витрати традиційних нафтових палив є (як зазначалося раніше) використання альтернативних палив, включаючи водень в якості як додаткового, так і основного енергоносія. На рис. 2.7 представлені порівняльні дані про вплив виду альтернативних (в тому числі композитних) палив на рівні зниження питомих викидів з відпрацьованими газами автомобільних ДВЗ одного з визначальних супертоксикантів – NO_x.

Властивості водню роблять його надзвичайно ефективним

для застосування в автомобільних ДВЗ в якості додаткового палива – активатора. На рис. 2.8 і 2.9 представлені дані щодо зміни ефективності роботи двигуна при спалюванні бензоводневих паливних композицій і токсичних характеристик ДВЗ з робочим об'ємом V_h = 2,45 л і ступенем стиснення ε = 8,2.

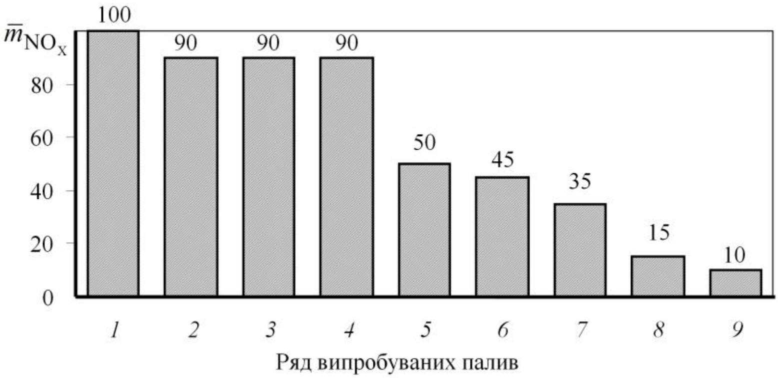


Рис. 2.7. Порівняльна оцінка впливу альтернативних видів палив на рівні викидів NO_x з ВГ автомобільних ДВЗ з примусовим займанням:

1 – бензин; *2* – бензин + продукти його конверсії;
3 – зріджений нафтовий газ; *4* – стиснений природний газ;
5 – (бензин + H_2); *6* – метанол; *7* – (метанол + H_2);
8 – синтез-газ ($CO + H_2$); *9* – водень (H_2)

Один з подальших шляхів підвищення питомої ефективності застосування водню як додаткового енергоносія – це використання водню в енергетично збудженому стані. Попередня активація водню дозволяє досягти бажаного ефекту при використанні значно меншої кількості його добавки. Так, за наявними даними, 0,5 % добавки атомарного водню в зону горіння еквівалентно за своєю ефективністю додаванню 5–10 % молекулярного водню. Наведений факт з усією гостротою ставить проблему пошуку раціональних шляхів попередньої активації водню. При цьому слід мати на увазі, що дія елек-

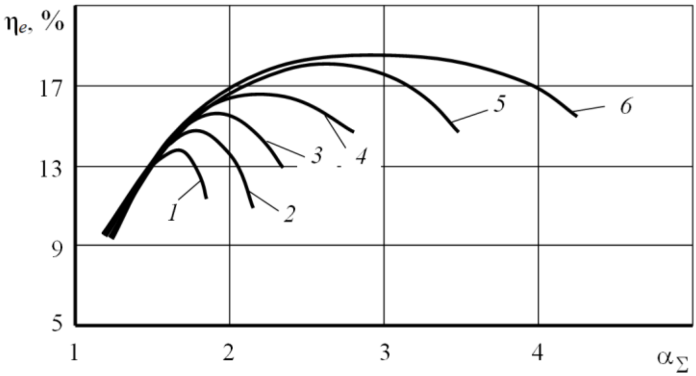


Рис. 2.8. Регулювальні характеристики двигуна за складом суміші при роботі двигуна на бензоводневій паливній композиції (*Ne* = const, *n* = const):
1 – бензин (Б); *2* – Б + 5% H_2; *3* – Б + 10% H_2; *4* – Б + 20% H_2;
5 – Б + 50% H_2; *6* – 100% H_2

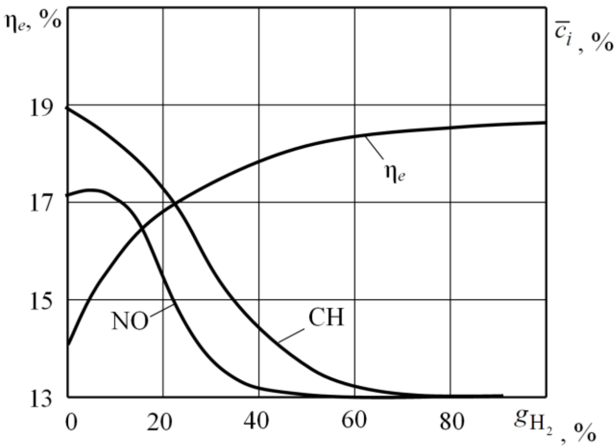


Рис. 2.9. Вплив добавки водню на економічні та екологічні показники ДВЗ

тронно-збуджених промоторів, до яких відносять і атомарний водень, проявляється при досить малих концентраціях,однак для

прискорення або управління ходом хімічної реакції горіння слід дотримуватися умови: час, необхідний для введення промотора, має бути менше середнього часу життя активованих атомів або молекул в хімічно реагуючому середовищі.

Як відзначалось, одним із шляхів мінімізації рівнів викидів КР, а також ТЧ, з продуктами спалювання рідких моторних палив з підвищеним вмістом АВ ($g_{\text{АВ}} > 30\,\%$) є використання водню (або природного газу) як додаткового енергоносія. При цьому мінімально необхідна масова частка добавки водню (Δg_{H_2}) по відношенню до вхідного високоароматизованого моторного палива може бути оцінена згідно з рівнянням

$$\Delta g_{\text{H}_2} = \Delta g_{\text{H}_\text{П}} = \{[g_{\text{H}_\text{П}}]_{\text{еф.}} - g_{\text{H}_{\text{П(еф.)}}}\}/100,$$

де Δg_{H_2}, $\Delta g_{\text{H}_\text{П}}$ – відповідно масові частки водню, що додається, та водню в вихідному паливі.

Відношення атомів водню до атомів вуглецю в композитному (вуглеводнево-водневому) паливі визначається за такою залежністю:

$$(\text{H/C})_\Sigma = (\text{H/C})_\text{П} \cdot (1 + \Delta g_{\text{H}_\text{П}} / g_{\text{H}_\text{П}}),$$

де g_i – відповідні масові частки компонентів.

На рис. 2.10 наведено розрахункову номограму взаємозв'язків між водневими показниками $g_{\text{H}_\text{П}}$) вихідних широкофракційних палив з $g_{\text{АВ}} \geq 30\,\%$ і необхідними мінімальними добавками водню (g_{H_2}) до ефективних рівнів водню $[g_{\text{H}_\text{П}}]_{\text{еф.}}$ у композитних вуглеводнево-водневих паливах, що забезпечують зниження викидів КР і ТЧ в продуктах спалювання до регламентованих рівнів.

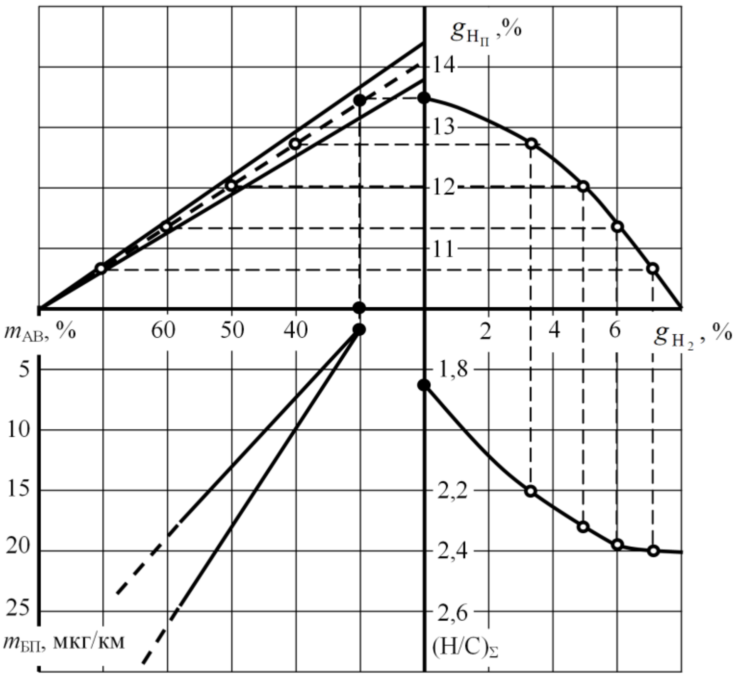


Рис. 2.10. Номограма для розрахунку добавок водню, що забезпечують викиди канцерогенних речовин і твердих часток відпрацьованих газах до регламентованих рівнів

Аналіз залежності $\alpha'_{ВВП} = f(g_{Н_2})$ для нижньої концентраційної межі поширення полум'я свідчить, що зі збільшенням $g_{Н_2}$ істотно підвищується показник $\alpha'_{ВВП}$, тобто розширюється зона стійкого спалювання збіднених водневопаливно-повітряних сумішей.

Аналіз результатів випробувань свідчить про позитивний досвід реалізації конструктивного оформлення процесів отримання водню на основі реакції гідролізу. Однак, остаточне рішення цієї задачі пов'язане з подальшим удосконаленням процесу генерації водню та питань його автоматизації, а також з більш широким використанням типової номенклатури виробів,

що випускаються хімічним машинобудуванням, для уніфікації продукції, необхідної для організації даного процесу. Крім того особливу увагу необхідно зосередити на вирішенні проблеми утилізації продуктів реакції, що утворюються в процесі експлуатації водневих реакторів.

Слід також враховувати, що в процесі реакції ЕАР з водою крім водню утворюються тверді сполуки, які мають колоїдну та колоїдно-дисперсну структуру. В цих системах розрізняють дві категорії води: неструктуровану (у вигляді молекул H_2O), яка існує у міжшаровому і адсорбованому вигляді, і структурну (в формі ОН-групи).

Якщо проводити процес газогенерації з видаленням адсорбованої і частково міжшарової води у вигляді пари, то щільність осаду складе $1{,}5\cdot10^3$ кг/м^3. При конденсації пари і повернення води в зону реакції щільність колоїду зменшується до значень $1{,}34\cdot10^3$ кг/м^3, і він легко видаляється з реактора. Очевидно, що для нейтралізації колоїдних лужних систем метод розведення малоефективний, і в разі залпових викидів концентрованих осадів необхідно передбачати системи кислотної нейтралізації.

Для нейтралізації продуктів реакції ГРС на основі АГН і АГНК з водою до утворення суміші NaCl і $Al(OH)_3$ на 1 кг ГРС необхідно використовувати (0,7–0,8) кг соляної кислоти.

Однак, використання методу хімічної нейтралізації одержуваних осадів не завжди доцільно. Продукти реакції ГРС на основі АГН і АГНК з водою є цінною хімічною сировиною, яка може бути використана в багатьох областях промисловості і хімічної технології. Перш за все, дігідроалюмінати лужних металів – це хімічні поглиначі і сорбенти. Вони пов'язують цілий ряд газових компонентів як основного, так і кислотного характеру. Продукти реакції являють собою ефективні сорбенти, застосування яких дозволяє вирішити проблему очистки газу від оксидів азоту, сірководню, аміаку і таке інш. За ступенем очищення вони в 3–4 рази ефективніше активованого вугілля. На прикладі двоокису азоту процес поглинання здійснюється

двома механізмами: сорбція поверхнею колоїдних частинок і хімічне зв'язування з утворенням солей

$$Na[Al(OH)_4.(H_2O)_2]+8NO2 \rightarrow NaNO_3+Al(NO_3)_3+4HNO_2+2H_2O.$$

Оцінки показують, що продуктами гідролізу, утвореними 1 кг ГРС на основі алюмогідріда натрію, можна поглинути 6,8 кг двоокису азоту (179 л). Крім того, оскільки продукти реакції ГРС з водою являють собою сильно лужне середовище (pH = 13,2), їх можна використовувати в якості піноутворювача для продукування вогнегасних речовин і подальшого їх використання в разі аварійних ситуацій [29].

Зразки алюмонатрієвих ГРС показали високу швидкість масообмінних процесів при їх реакції з водою і задовільні показники за питомим газовиділення. Ця обставина, поряд з низькою собівартістю цих ГРС дозволяє розглядати доцільність їх практичного застосування в конструкціях генераторів водню, здатних функціонувати в широкому діапазоні зміни режимних параметрів.

При розробці конструкцій бортових СЗП водню в першу чергу необхідно враховувати обмеження на масогабаритні характеристики СЗП при заданих масовій витраті водню і обов'язкове забезпечення контролю і регулювання технологічного процесу з метою гарантування пожежовибухобезпеки їх експлуатації.

Об'єктивну оцінку різних методів отримання водню для наземних транспортних засобів можна отримати при використанні в якості одного з основних критеріїв величини сумарного енергоспоживання на кілометр пробігу. В даному випадку для оцінки ефективності СЗП водню використовується коефіцієнт ефективності водневого приводу, який характеризує відносну величину енерговитрат водневим транспортним засобом в порівнянні з базовим

$$\eta_{H_2} = \frac{E_0 - E_{H_2}}{E_0}$$

де E_{H_2} – питома витрата енергії транспортним засобом з водневим приводом, $E_{H_2} = E_0 / (1 + \eta_{ВП}) + \Delta E$; E_0 – питомі енерговитрати на рух базового транспортного засобу, кВт·ч/км; $\eta_{ВП}$ – коефіцієнт, що враховує підвищення паливної економічності в водневому приводі; ΔE – додаткові витрати енергії з урахуванням заправки СЗП і її транспортування. На рис. 2.11 представлена залежність основного енергетичного показника для легкового автомобіля, що працює на суміші бензину з воднем від величини пробігу при використанні різних типів бортових систем генерації водню.

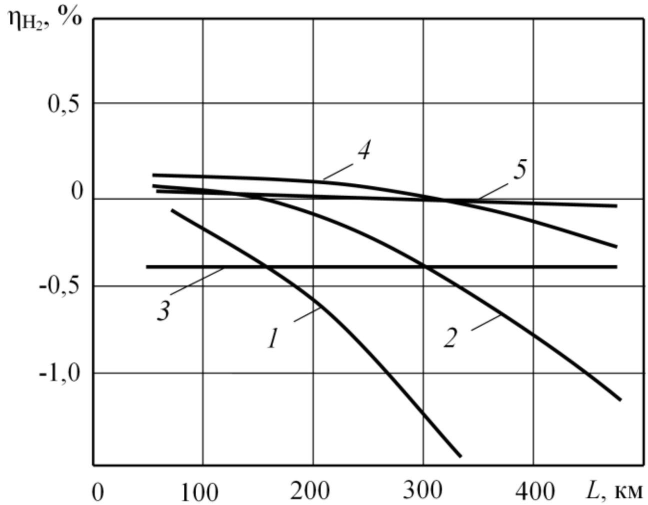


Рис. 2.11. Зміна відносної ефективності способів акумулювання водню на наземному транспортному засобі:
1, 2 –сталеві балони під тиском 15 і 40 МПа; *3* – кріогенна система зберігання і подачі; *4* – металогідридний акумулятор водню; *5* –акумулятор водню на мікросферах і газарах

Як випливає з даних рисунка, для автомобілів, що працюють на двокомпонентному паливі (бензин + водень), а також для автобусів, крім гідрореагуючих систем генерації водню доцільно використання металогідридних СЗП. Для великотоннажних наземних засобів та повітряного транспорту, які споживають водень у великій кількості і функціонують обмежено в часі, більш прийнятні кріогенні системи зберігання водню.

Отримані результати свідчать, що використання водню, як палива в ДВЗ забезпечує комплексне вирішення економічних та екологічних проблем експлуатації автотранспортної техніки. Однак необхідно зауважити, що радикальне вирішення проблеми забруднення атомсфери в мегаполісах може бути вирішено тільки з застосуванням водню в енергоустановках на базі паливних елементів [39].

2.1.1. Водневі системи забезпечення позитивної плавучості глибоководних об'єктів

Умовно генератори водню, які використовують гідрореагуючі речовини, можна поділити на дві групи: на автономні установки і газогенератори, що використовують в робочому процесі матеріальні ресурси з оточуючого середовища. Газогенератори першої групи для отримання водню використовують речовини, що знаходяться на борту плавзасоба, газогенератори другої групи для цієї мети використовують воденьутримуючі речовини, що знаходяться поза межами енерготехнологічного об'єкту. Наприклад, газогенератор, який функціонує на борту плаваючого засобу, для процесу отримання водню може використовувати забортну воду. В генераторах обох типів тверда гідрореагуюча речовина розміщується безпосередньо в реакторі, де і здійснюється реакція гідролізу. Залежно від організації забору рідкого компоненту і умов функціонування СЗП буде визначатися конструктивне оформлення та технологічні режими процесів генерації водню в СЗП [40].

Розроблені хімічні речовини властивості яких розглянуто вище, дозволили запропонувати технології їх використання в системах, що забезпечують позитивну плавучість підводних об’єктів [41, 42].

Помітне зменшення сировинних ресурсів на суші змушує людство все більше звертатися до ресурсів океанів. Вже в найближчий час індустріально розвинуті країни планують почати глибоководну промислову розробку метанових газових гідратів, металоносного мулу та залізомарганцевих конкрецій, що залягають на глибинах 4000–7000 м і займають понад 60 % площі дна океану. Звідси очевидна актуальність розробки засобів глибоководної техніки для освоєння ресурсів Світового океану.

Окрім того, проведення будь-яких підводних робіт має бути забезпечене засобами аварійного порятунку екіпажу і техніки,в разі виникнення нештатних ситуацій [43].

Найбільш важливими складовими підводної техніки є засоби енергопостачання для систем її повернення на поверхню води в разі необхідності. Основними вимогами до цих систем є мінімально можливі масогабаритні показники при максимальних питомих характеристиках підйомної сили і корисного навантаження, з одночасним забезпеченням високої надійності їх експлуатації. Задача розробки підводної техніки для великих глибин ускладнюється тим, що її експлуатація здійснюється під впливом надто високого тиску. Зі збільшенням глибин занурення ці вимоги, майже безальтернативно можуть бути забезпечені лише при використанні в цих системах водню [44].

Ефективність використання СЗП, які придатні для практичного застосування, визначається її масогабаритними показниками та кількістю енергії, що споживається для її функціонування. З урахуванням вказаних вимог було розроблено технологічні засади створення глибоководних комплексів для підйому затонулих об’єктів з застосуванням генератороів водню (ГВ), що використовують гідрореагуючі речовини [45].

Існуючі конструкції ГВ мають герметичний міцний корпус,

що призводить до значного збільшення маси системи при використанні на великих глибинах. Результати аналізу їх питомої підйомної сили, яку створює одиниця об'єму генератора з корпусом у вигляді сталевої кулі, свідчать про те, що такі системи з застосуванням активованого алюмінію забезпечують максимально можливу глибину використання не більше 3410 м, в разі, якщо продукти реакції ГРР з водою не видаляються з об'єму генератора [46]. Якщо забезпечити їх видалення з зони реакції цей показник збільшується до 7130 м. Генератори водню з негерметичним розвантаженим за тиском корпусом не мають обмежень щодо використання на будь-яких глибинах Світового океану. Так, їх питома підйомна сила на глибині 2000 м в 1,25 разів більша, аналогічного показника генератора з герметичним корпусом або в 7 разів при збільшенні глибини занурення до 6000 м.

Розвантаження корпусу ГВ від зовнішнього гідростатичного тиску можливо, якщо його виконати за схемою з відкритою нижньою частиною. [47, 48]. Аналіз способу розміщення заряду ГРР в об'ємі такого розвантаженого ГВ, а також результати досліджень з вивчення механізму реакції ГРР з водою дозволили зробити висновок, що найбільш доцільним, з точки зору повноти використання реагентів і забезпечення можливості керування режимом генерації водню, є розміщення заряду ГРР у вигляді вертикальних циліндричних елементів [49].

Аналіз літератури з масо- і теплообмінних процесів, які супроводжують хімічні реакції газоутворення в системах «тверде тіло – рідина», а також методів розрахунку основних параметрів роботи апаратів, в яких здійснюються ці реакції, засвідчує, що на сьогоднішній день відсутні методики інженерного розрахунку генераторів водню з такими системами.

З цією метою розроблено аналітичну частину методу розрахунку СЗП з генераторами водню відкритого типу, який дозволяє визначити основні масообмінні параметри процесів і характеристики роботи системи [50, 51]. Метод розроблено з

припущеннями щодо квазістаціонарного режиму роботи генератора, а також, що такі параметри роботи системи, як інтенсивність масообміну, питоме газоутворення і температура водню, що генерується, не змінюються в часі і не залежать від інших факторів, тобто в аналітичній частині методу вони приймалися як постійні осереднені величини.

Рівняння, що пов'язує гідродинамічні, теплофізичні і масообмінні процеси, які відбуваються в системі підйому під час роботи, включає наступні складові:

$$\mu s_{г}\sqrt{2gH\rho_{в}\frac{KRT}{p}} = v_s S_{зр} \pm \frac{dV_{гГВ}}{d\tau}, \qquad (2.1)$$

де μ – коефіцієнт витрати; $s_г$ – площа прохідного перерізу витратного отвору, $м^2$; H – різниця рівнів води в порожнечах ГВ і об'єму, що продувається (ПО), м; $\rho_в$ – густина води, $кг/м^3$; $K = \rho_{тг}/\rho_г$, – коефіцієнт стискання водню; R – питома газова постійна водню, Дж/(кг·К); T – температура водню, що генерується, К; ρ – тиск на рівні поверхні води в генераторі, Па; v_s – швидкість масовіддачі ГРР по газу з одиниці поверхні, м/с; $S_{зр}$ – площа реагуючої поверхні заряду ГРР, $м^2$; $V_{гГВ}$ – об'єм газу в порожнечі ГВ, $м^3$; τ – час, с

На підставі рівняння (2.1) одержано математичні залежності щодо параметрів роботи системи при газоутворенні в режимі торцевого контакту ГРВ з водою ($s_г = s_{гт}$), а також на режимах повного ($s_г = s_{гmax}$) та часткового ($s_{гт} < s_г < s_{гmax}$) затоплення заряду ГРР.

Для узагальнюючого режиму затоплення заряду встановлено, що відповідно до зміни форми реагуючої поверхні ГРР процесс генерації водню поділяється на 3 характерні стадії роботи: початкову, стаціонарну і кінцеву.

На початковій стадії, яка характеризується зміною форми реагуючої поверхні стовпців ГРР з циліндричної на конічну, система рівнянь, що визначає роботу генератора, має вигляд:

– для варіанту $H_{з0} > H_{зр0} + H_{зк1}$

$$H_{зк} = \frac{\sqrt{C_2^2 - C_1 C_3} - C_2}{C_1} \tau ,$$

де

$$C_1 = \frac{p}{4 g \rho_в K R T} \left(\frac{\pi N v_s}{\mu s_г} \right)^2 \frac{d_{з0}^2 - d_0^2}{2 v_л} \left(d_{з0} + d_0 \right);$$

$$C_2 = \frac{\pi N}{4 S_{ПО}} \rho_з V_{уд} d_{з0}^2 - \frac{\pi N}{12 S_{ПО}} \rho_з V_{уд} \left(d_{з0}^2 + d_0^2 + d_{з0} d_0 \right) + 1;$$

$$C_3 = \left[\frac{p}{2 g \rho_в K R T} \left(\frac{\pi N v_s}{4 \mu s_г} \right)^2 \left(d_{з0}^2 - d_0^2 \right)^2 - H_0 + H_{зр0} + \right.$$
$$\left. + \rho_з V_{уд} H_{зр0} \left(d_{з0}^2 - d_0^2 \right) \frac{\pi N}{4 S_{ПО}} \right] \frac{4 v_л}{d_{з0} - d_0};$$

$$m_{зр} = \frac{\pi N}{4} \rho_з \left[H_{зр0} \left(d_{з0}^2 - d_0^2 \right) - \left(4 d_{з0} H_{зр0} + d_{з0}^2 - d_0^2 \right) v_л \tau + \right.$$
$$\left. + 4 \left(H_{зр0} + d_{з0} \right) v_л^2 \tau^2 - 4 v_л^3 \tau^3 + \left(d_{з0}^2 - d_0^2 \right) H_{зк} - 2 d_{з0} v_л H_{зк} \tau + \frac{4}{3} v_л^2 H_{зк} \tau^2 \right];$$

$H_{з0}$ – початкова повна висота заряду ГРР, м; $H_{зк}$, $H_{зк1}$ – відповідно поточна і кінцева висота конічної частини стовпців на 1-й стадії, м; $H_{зр0}$ – початкова висота затоплення заряду ГРР водою, коли $\tau = 0$, м; $\rho_з$ – густина ГРР, кг/м^3; $d_{з0}$, d_0 – відповідно зовнішній початковий діаметр стовпця ГРР і діаметр центрального отвору стовпця, м; $v_л = v_s / V_{пит} \cdot \rho_з$ – швидкість масообміну за твердим реагентом, або лінійна швидкість його спрацьовування, м/с; N – кількість стовпців ГРР; $m_{зр}$ – маса ГРР, що прореагувала на час розрахунку τ, кг;

– для варіанту $H_{з0} < H_{зр0} + H_{зк1}$

$$S'_{зрI} = \frac{\pi N}{4}\Big[\big(d_{зк} + d_{зц}\big)\sqrt{4H_{зк}^2 + \big(d_{зк} - d_{зц}\big)^2} +$$

$$+ 4H_{зц}\big(d_{зц} - d_0\big) + \big(d_{зк} - d_0\big)^2 + \big(d_{зц} - d_0\big)^2\Big],$$

де $H_{зк} = H_{з0} - H_{зр0} - v_л(\tau - \tau_{1з})$; $H_{зц} = H_{зр0} - v_л\tau$; $d_{зц} = d_{з0} - 2v_л\tau$;

$$d_{зк} = d_{з0} - 2v_л\big(\tau - \tau_{1з}\big)\frac{\cos\alpha_I + 1}{\sin\alpha_I}.$$

За умови стабільності в процесі роботи кута конусності α_I функції $\cos\alpha_I$ і $\sin\alpha_I$ можуть бути визначені наступним чином:

$$\sin\alpha_I = \frac{H_{зк1}}{\sqrt{H_{зк1}^2 + v_л^2\tau_{1з}^2}};$$

$$\cos\alpha_I = \frac{v_л\tau_{1з}}{\sqrt{H_{зк1}^2 + v_л^2\tau_{1з}^2}},$$

де

$$\tau_{1з} = \frac{\big(H_{з0} - H_{зр0}\big)C_1}{\sqrt{C_2^2 - C_1C_3} - C_2};$$

$$\tau_{р1} = \tau_{1з} + \frac{d_{з0} - d_0}{2v_л}\frac{\sin\alpha_I}{\cos\alpha_I + 1};$$

$H_{зк}$, $H_{зц}$, $d_{зк}$, $d_{зц}$ – висоти і діаметри конічної і циліндричної частин реагуючої поверхні стовпців, м; α_I – кут конусності конічної частини реагуючої поверхні, град; $\tau_{1з}$, $\tau_{р1}$ – відповідно час до моменту затоплення заряду і повний час процесу до моменту розрахунку.

II стадія роботи здійснюється за умов, коли реакційна поверхня заряду ГРР має конічну форму при збереженні

циліндричної нереагуючої поверхні над рівнем води в генераторі. Початковими умовами для розрахунку процесу на цьому етапі є кінцеві значення параметрів роботи генератора на І-й стадії, а граничними умовами – повне затоплення заряду. За цих умов параметри роботи генератора водню визначаються такими рівняннями:

$$\tau = A - BS_{зр} - C\ln\frac{S_{зр}+\sqrt{S_{зр}^2-D^2}}{S_{зр1}+\sqrt{S_{зр1}^2-D^2}};$$

$$H_{зр} = \sqrt{\left(\frac{2S_{зр}}{\pi N(d_{з0}+d_0)}\right)^2\left(\frac{d_{з0}-d}{2}\right)^2};\ V = v_s S_{зп};$$

$$m_з = S_{зт}\,\rho_з(H_з - H_{зр}) + \frac{\pi N}{12}H_{зр}\rho_з(d_{з0}^2+d_0^2+d_{з0}d_0) - \frac{\pi N}{4}d_0^2 H_{зр}\rho_з;$$

$$H_{зр2} = \frac{\sqrt{(S_{ПО}-b)^2+4a\left[aH_{зр1}^2+(S_{ПО}-b)H_{зр1}-V_{уд}\rho_з S_{зт}\left(H_{з0}-H_{зр0}-H_{зр1}\right)\right]}}{2a} -$$

$$-\frac{S_{ПО}-b}{2a};\ H_з = H_{з0}-H_{зр0}-\Delta H_з = H_{зр0}-\frac{\sqrt{4H_{зр}^2+(d_{з0}-d_0)^2}}{d_{з0}-d_0}v_л\tau,$$

де

$$A = \frac{d_{з0}-d_0}{2v_л}+BS_{зр1} = \tau_1 + BS_{зр1};\ B = \frac{v_s S_{ПО}}{\mu^2 s_г^2 g\rho_в\frac{KRT}{p}};$$

$$C = \frac{2S_{ПО}}{\pi N v_s(d_{з0}+d_0)};\ D = \frac{\pi N}{4}(d_{з0}^2+d_0^2);$$

$$a = \left[\frac{\pi N v_s\left(d_{з0} - d_0\right)}{2\mu s_г}\right]^2\frac{S_{ПО}}{2g\rho_в\frac{KRT}{p}};\ b = \frac{\pi N}{12}V_{уд}\rho_з(d_{з0}^2-2d_0^2+d_{з0}d_0);$$

$H_з$, $H_{з2}$ – поточна і кінцева повна висота стовпців ГРР на ІІ-й стадії, м; $S_{зт}$ – площа торцевої поверхні стовпців, м^2.

На III-й, кінцевій стадії роботи, для якої є характерним режим повного затоплення, реагує залишкова частина матеріалу заряду ГРР, які мають конфігурацію зрізаного перевернутого конусу.З припущенням, що кут конусності α_{III} стовпців під час роботи не змінюється, залежності, що визначають роботу системи на цій стадії, мають вигляд:

$$S_{\text{зр}III}=\frac{\pi N}{4}\left[\left(d_{\text{з}0}-2v_{\text{л}}\tau\frac{\cos\alpha_{III}+1}{\sin\alpha_{III}}\right)^2-d_0^2\right]\left[1+\sqrt{1+4\left(\frac{H_{\text{зр}2}-v_{\text{л}}\tau\dfrac{\cos\alpha_{III}+1}{\cos\alpha_{III}}}{d_{\text{з}0}-d_0-2v_{\text{л}}\tau\dfrac{\cos\alpha_{III}+1}{\sin\alpha_{III}}}\right)^2}\right];$$

$$V=v_s S_{\text{зп}III};$$

$$d_{\text{з}}=d_{\text{з}0}-2v_{\text{л}}\tau\frac{1}{\sin\alpha_{III}}\left(\cos\alpha_{III}+1\right);$$

$$H_{\text{з}}=H_{\text{зр}2}-\frac{v_{\text{л}}\tau}{\cos\alpha_{III}}\left(\cos\alpha_{III}+1\right);$$

$$m_{\text{з}III}=\frac{1}{12}\pi N\rho_{\text{з}}H_{\text{з}}\left(d_{\text{з}0}^2+d_{\text{з}}d_0-2d_0^2\right);$$

$$\sin\alpha_{III}=\frac{2H_{\text{зр}2}}{\sqrt{4H_{\text{зр}2}^2+\left(d_{\text{з}0}-d_0\right)^2}};$$

$$\cos\alpha_{III}=\frac{d_{\text{з}0}-d_0}{\sqrt{4H_{\text{зр}2}^2+\left(d_{\text{з}0}-d_0\right)^2}};$$

$$\Delta\tau_3=\frac{d_{\text{з}0}-d_0}{2v_{\text{л}}\left(\cos\alpha_{III}+1\right)}\sin\alpha_{III}\,,\quad \tau_{\text{р}\Sigma}=\tau_2+\Delta\tau_3\,,$$

де τ_2, $\Delta\tau_3$, $\tau_{\text{р}\Sigma}$ – відповідно час роботи системи на І-й і ІІ-й стадії, на ІІІ-й стадії і повний час роботи на режимі часткового затоплення, с.

Принцип роботи генераторів водню відкритого типу і їх призначення накладають на ГРР особливі вимоги, а саме: реагувати з прісною і морською водою в умовах

гідростатичного тиску не менш 30–60 МПа; не руйнуватися і не розсипатися під час реакції; мати досить велику швидкість реакції і генерувати водень з можливо більшою ентальпією; не мати дефіцитних компонентів у своєму складі і бути технологічними при виробництві.

Аналіз літературних джерел і результати досліджень з вивчення кінетики реакції з водою таких металів, як Li, Na, Al, Mg, їх сполучень і сплавів показали, що в найбільшій мірі відповідають цим вимогам ГРР на основі алюмінію з добавками до нього лужних металів або їх гідридів, які були розроблені ІПМаш НАН України і НІОХІМ (м. Харків) [10, 16].

Експериментальні дослідження тепло- і масообмінних характеристик реакції з водою проводилося для розроблених зразків ГРР, в яких використано порошки алюмінію та гідриду натрію (АГНК), а також алюмогідрид натрію $NaAlH_4$ (АГН). Дослідні зразки ГРР було сформовано з елементів шо мали циліндричну форму із зовнішнім діаметром 46 мм і масою 20–40 г. Досліди проводилися як на лабораторних установках за нормальних умов, так і на експериментальних установках під великим тиском. На рис. 2.12 наведена принципова схема однієї з таких установок для дослідження тепломасообмінних характеристик реакції зразків ГРР і моделей генераторів водню під тиском до 30 МПа.

Основним робочим елементом генератора є вертикальний циліндричний стовпець ГРР, на поверхні якого здійснюються процеси хімічного кипіння, що супроводжуються вільною конвекцією газоподібних і твердих продуктів реакції під впливом сил тяжіння [52]. Вивчення процесів кипіння рідини на поверхні, що нагрівається, а також цільові дослідження дозволили визначити основні фактори, які впливають на параметри тепломасовіддачі при реакції вертикальних стовпців ГРР з рідиною. Такими факторами виявилися: висота стовпця *H;* обмеженність простору навколо зовнішньої поверхні стовпця k_s, що визначалась як відношення площі поперечного перерізу заряду ГРР до площі поперечного перерізу генератора;

гідростатичний тиск *p*; режим роботи генератора, що визначається величиною $s_г$; час роботи τ.

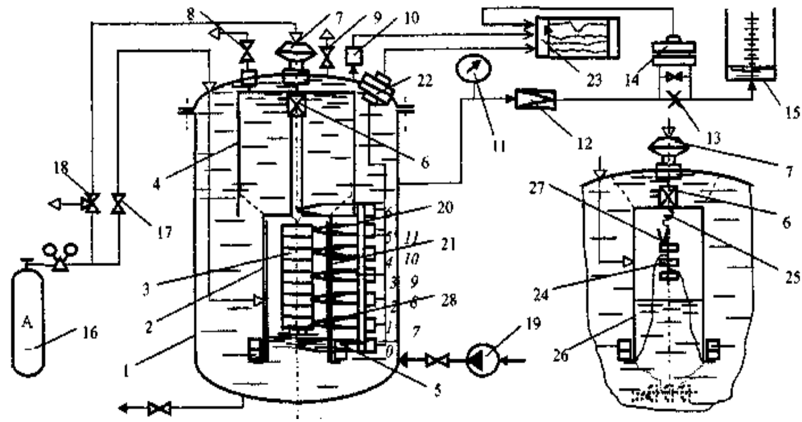


Рис. 2.12. Схема установки для досліджень під тиском до 30 МПа тепломасообмінних характеристик: а – моделей СЗП і генераторів водню, б – зразків ГРР;.
1 – корпус реактора високого тиску ; *2* – модель ГВ; *3* – заряд ГРР; *4* – водозбірна оболонка; *5* – баласт; *6* – клапан генератора; *7* – пусковий прилад; *8, 9* – вентиль скидання газу; *10* – датчик тиску; *11* – манометр; *12* – редукційний клапан; *13* – діафрагма; *14* – дифманометр; *15* – мірна ємність; *16* – балон продувного газу; *17* – вентиль продувки; *18* – вентиль пусковий; *19* – насос; *20* – стійка термопарна; *21* – теплоізоляція; *22* – електричний гермороз'єм; *23* – прибор, що реєструє; *24* – зразки ГРР; *25* – скидаючий механізм; *26* – захисний екран; *27, 28* – термопари

Результати досліджень свідчать про те, що зменшення зазору між поверхнею стовпця ГРР і стінкою генератору призводить до значного зростання повноти масовіддачі стовпця. Це можливо пояснити підвищенням лужності води, а також

посиленням ефектів флотації частинок ГРР, а саме алюмінію, що не прореагували до кінця. Залежність повноти масовіддачі ГРР від коефіцієнту завантаження ним перетину генератора можна описати емпіричним поліномом третього ступеню

$$K_p\,(k_s) = 0{,}728 - 0{,}12k_s + 0{,}619\,k_s^2 - 0{,}405\,k_s^3.$$

Масообмінні параметри взаємодії досліджених ГРР з водою наведені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7

Масообмінні параметри взаємодії досліджених ГРР з водою за нормальних умов

Параметр	Гідрореагуюча речовина					
	$Al_{акт}$	АЛК-$16_{пр}$	АЛК-$50_{пл}$	АГНК-23	АГНК-$50_{пэ}$	АГН
1	2	3	4	5	6	7
Теоретичний вихід H_2 з од. маси ГРР, $V_{пит.т}$, м^3/кг	1,061	1,235	1,438	1,000	1,040	1,606
Експериментальне питоме газовиділення, $V_{пит}$, м^3/кг	0,93[1)]	0,811[2)]	1,330± ±0,06	0,78± ±0,04	0,76± ±0,06	1,53± ±0,04
Час індукції, $\tau_{інд}$, С	1,5±6,0	1,2±0,2	1,0±0,2	<0,5	<0,5	<0,5
Швидкість масовіддачі за воднем з одиниці поверхні, $v_s\cdot 10^2$ м^3/(м·с)	–	1,83± ±0,07	1,92± ±0,12	72,7± ±0,9	78,1+ +1.6	42,5± ±1,5
Швидкість масовіддачі за воднем з одиниці маси, $v_m\cdot 10$ м^3/(кг·с)	–	–	–	4,33± ±0,2	3,27± ±0,3	2,78± ±0,2

Продовження табл. 2.7

1	2	3	4	5	6	7
Швидкість масовіддачі ГРР (лінійна швидкість спрацьовування), $v_л \cdot 10^3$ м/с	–	0,014± ±0,001	0,017± ±0,001	0,752± ±0,005	0,673± ±0,008	0,24± ±0,01
Густина ГРР, $\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м^3	2,75± ±0,1	1,64± ±0,08	0,87± ±0,03	1,24± ±0,06	1,57± ±0,06	1,13± ±0,04
[1] – з розсипанням зразка; [2] – з пасивацією поверхні						

Експериментальні дослідження тепломасообмінних процесів, що виникають під час взаємодії ГРР з водою, в тому числі в генераторах водню відкритого типу, і використання отриманих емпіричних залежностей основних показників цих процесів від режимних і конструктивних факторів засвідчили придатність їх до практичного застосування при математичному моделюванні систем генерації водню з метою їх удосконалення.

На підставі аналізу результатів порівняння розрахункових і експериментальних даних, можна зробити висновок про те, що розроблена методика забезпечує достатню для інженерних розрахунків точність, визначення технічних характеристик систем генерації водню і може бути використана на стадії проектування об'єктів енергетичного і технологічного призначення [29].

Спираючись на отримані результати було створено експериментальний зразок автономного підйомного апарату (АПА) для підняйття затонулих об’єктів з океанічних глибин, який призначався для перевірки працездатності основних елементів системи включно з генератором водню, що використовував реакцію заряду ГРР з водою для вивчення параметрів роботи пристрою на глибинах від 30 м до 2000 м [53].

Конструктивно АПА включає циліндричну газонапов-

нюючу оболонку з розташованим під нею генератором водню. Для візуального спостереження і кінофотофіксації робочих процесів, що відбуваються в основних елементах системи, газонаповнюючу оболонку і генератор було обладнано прозорими вікнами з нанесеними цифровими шкалами для визначення рівня води в цих порожнинах в процесі продувки воднем. Заряд ГРР, що розміщувався в генераторі, було скомпоновано в касетах діаметром 46 мм, які підвішувалися в два яруси до верхнього фланця генератора за допомогою спеціальних стрижнів. Висота стовпців ГРС в касеті становила 0,25 м при масі заряду 3,4 ± 0,24 кг. Основні характеристики експериментальних зразків АПА наведено в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Основні характеристики експериментальних зразків АПА

Найменування зразка	Габарити, м		Маса заряду ГРР, кг	Маса апарата, кг	Глибина занурення, 10^3 м	Вантажопідйомність, 10^{-3} Н	Термін газонаповнення, с	Витрата водню, 10^{-3} м^3/с
	ПО	ГВ						
АПА-I	0,700*/1,300	0,675/0,750	130	182	2	5,2	2864	1,824
АПА-II	0,45/0,82	0,40/0,35	13,2	28	0,9	1,38	954	1,274
АПА-III	0,45/0,82	0,20/1,00	10,2	18	0,65	1,38	784	1,614
АПА-IV	–	0,65/0,72	95	147	2,5	2,0	48	6,2
АПУ-01	1,45/2,51	1,1/0,675	446	1326	1,5	25	21	115

* – чисельник – діаметр, знаменник – висота

Використовуючи методику розрахунку, яку розроблено в [54, 55], були розраховані температурні поля в робочій зоні газогенераторів і їх зміни в процесі роботи систем. Це дозволило визначити режимні характеристики та вибрати матеріали для виготовлення корпусних частин генераторів і систем кріплення зарядів ГРР, які здатні витримувати максимальні температури при навантаженні системи.

На базі отриманих результатів було створено дослідно-промисловий зразок ГВ для системи аварійного спливання підводного апарату «Север-2бис». До її складу було включено, крім генератору водню [56, 57], спеціальну газотранспортну систему для поєднання джерела водню з баластними цистернами апарату. Генератор в автоматичному режимі запускався на глибині 2000 м, що забезпечувало зміну плавучості ПА «Север-2бис» не менше ніж на $2 \cdot 10^3$ Н за 90 с.

Касети заряду ГРР діаметром 46 мм розміщувались в порожнині генератора з висотою стовпців 0,5 м. Днище генератора було виконано у вигляді кришки, що відкривається в момент запуску генератора на робочій глибині за допомогою барометричного пристрою.

Заряд ГРР генератора АПА-01 складався з 20 трьох-стовпцевих касет, стовпці яких мали висоту 0,45 м і були набрані з елементів ГРР діаметром 110 мм, що з’єднувались шпилькою через центральний отвір диаметром 25 мм.

Порожнина гнучкої оболонки з'єднувалася з внутрішньою порожниною генератора за допомогою компенсаційних патрубків, розташованих в днищі контейнера. При досягненні робочої глибини по гідроакустичній команді здійснювалося відкриття пневмозамків, що забезпечувало контакт ГРС з водою. Таким чином здійснювалося наддування оболонки воднем і її розвантаження від зовнішнього гідростатичного тиску в процесі занурення пристрою на робочу глибину. Це забезпечувало компенсацію ваги пристрою в підводному положенні. Верхня жорстка кришка оболонки в початковому стані пристрою зі складеною оболонкою утримувалася на верхньому фланці

контейнера оболонки за допомогою пневматичних замків, виконаних у вигляді скоб.

Дослідження роботи АПА на глибинах до 300 м і з відносно невеликою масою заряду від 3 до 12 кг (1–4 касети) проводилися з використанням підводної лабораторії «Бентос-300». АПА встановлювався на палубі перед ілюмінаторами (рис. 2.13). Це дозволяло вимірювати витрату водню при зміні рівня води в оболонці за допомогою обробки даних кінорегістрації процесу генерації водню через ілюмінатори [54].



Рис. 2.13. Розміщення АПА на палубі підводної лабораторії «Бентос-300»

Дослідно-промисловий зразок АПУ-01 пройшов натурні випробування на перевірку працездатності всіх його систем і на відповідність основних технічних характеристик вимогам, що висуваються до глибоководних об’єктів. Комплексні

випробування проводилися як за допомогою спуску зразка на робочу глибину тросом з судна забезпечення (рис. 2.14), так і з використанням підводної лабораторії. На рис. 2.15 показано зовнішній вигляд АПУ-01 у робочому стані.

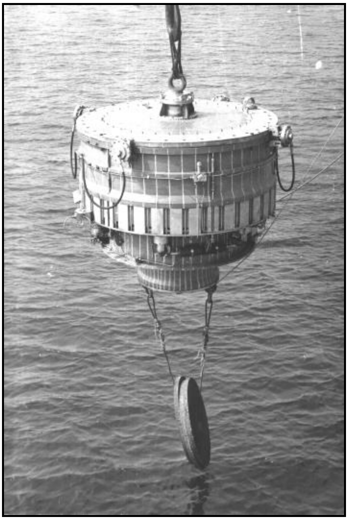


Рис. 2.14. Спуск АПУ-01 за допомогою троса на робочу глибину



Рис. 2.15. Зовнішній вигляд АПУ-01 у робочому стані з газонаповненою оболонкою

2.1.2. Рушійні системи на основі гравітаційно-підйомного принципу руху підводних об'єктів

Можливість організації керованого процесу генерації водню за допомогою ГРР для створення позитивної плавучості об'єктів, занурених до водного середовища за рахунок витискання рідини воднем, відкриває перспективи створення рушійних систем, принцип дії яких базується на застосуванні принципу почергової зміни позитивної та негативної плавучості.

Відомо, що при русі тіла відносно рідини на нього діє гідродинамічна сила, яка визначається конфігурацією поверхні,

а також орієнтацією і величиною вектору швидкості. Гідродинамічна сила не залежить від гравітаційної і може змінюватися за величиною та напрямом в деяких межах, що дозволяє використовувати її для забезпечення переміщень в заданому напрямку. Зміна інтегральної густини об'єкту відносно рідини за рахунок заповнення або продувки баластних цистерн дозволяє отримати горизонтальне переміщення підводного засобу на необхідну відстань, яка визначається кутом нахилу траєкторії руху і максимальною глибиною занурення (рис. 2.16).

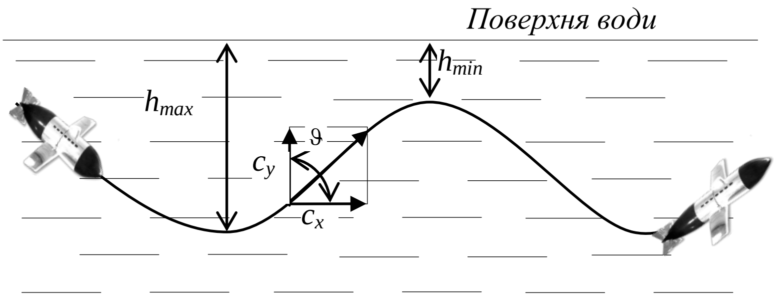


Рис. 2.16. Траєкторія руху підводного апарата при реалізації гравітаційно-підйомного принципу переміщення

Переміщення об'єкту, яке грунтується на цьому принципі, отримало назву гравітаційно-підйомний рух (ГПР). Реалізація ГПР забезпечується шляхом вирішення взаємопов'язаних проблем керування і енергоспоживання. Перше завдання ставить перед собою мету встановити закономірності зміни гравітаційних і гідродинамічних сил, які забезпечують отримання необхідних параметрів руху, друга – вибір структури енергоустановки та її параметрів для отримання необхідного характеру зміни в часі інтегральної густини об'єкту для реалізації бажаного ефекту. Тому при вирішенні задачі керування необхідно враховувати обмеження на динамічні можливості енергоустановки та її питомі масогабаритні

характристики.

Ефективність вкладу витраченої енергії рушієм в корисне переміщення оцінюється пропульсивним коефіцієнтом.

При фіксованому імпульсі робочої речовини пропульсивний коефіцієнт росте із збільшенням секундної витрати. В зв'язку з цим проблема підвищення ефективності системи генерації водню є нагальною для забезпечення заданих характристик переміщення підводних систем.

Основи організації принципу руху таких систем запропоновано в [58], в якій розглянуто переміщення центру мас симетрично-осьового твердого тіла під дією гравітаційної та гідродинамічної сил. У швидкісній системі координат рівняння повздовжнього руху центру мас мають вигляд

$$m_x \dot{V} = -X + G \sin \vartheta,$$
$$m_y V \dot{\vartheta} = -Y + G \cos \vartheta, \qquad (2.2)$$

де V – швидкість руху; ϑ – кут нахилу вектора швидкості до горизонтальної площини; G – гравітаційна сила, яка визначається масою об'єкта, його об'ємом і густиною зовнішнього середовища; (m_x, m_y) – вектор міри інерції; $X = c_x S \frac{\rho}{2} V^2$ – сила лобового опору; $Y = c_y S \frac{\rho}{2} V^2$ – підйомна сила; (c_x, c_y) – вектор гідродинамічних коефіцієнтів; S – характерна площа об'єкта; ρ – густина середовища.

Положення рівноваги системи (2.2) визначається за рівняннями

$$X = G \sin \vartheta, \ \ Y = G \cos \vartheta \qquad (2.3)$$

і має вигляд

$$V_0 = \left[\frac{2G}{\rho S (c_x^2 + c_y^2)^{1/2}} \right]^{1/2},$$
$$\vartheta_0 = \operatorname{arctg} \frac{c_x}{c_y}. \qquad (2.4)$$

Для дослідження стійкості положення рівноваги (2.4) було використано систему

$$\Delta \dot{V} = -2 d_{xx} V_0 \Delta V + d_{yx} V_0^2 \Delta \vartheta,$$
$$\Delta \dot{\vartheta} = -2 d_{yy} \Delta V - d_{xy} V_0 \, \Delta \vartheta, \qquad (2.5)$$

де

$$d_{ij} \overset{\Delta}{=\!=} \frac{c_i}{m_j}, \; i \in \{x, y\}, \; j \in \{x, y\}.$$

Характеристичне рівняння системи (2.5) має вигляд

$$\lambda^2 + V_0 (2 d_{xx} + d_{xy}) \lambda + 2 V_0^2 (d_{xx} d_{xy} + d_{yy} d_{yx}) = 0. \qquad (2.6)$$

Оскільки коефіцієнти рівняння (2.6) є позитивними, то положення рівноваги (2.4) асимптотично стійке.

З міркувань симетрії очевидно, що при зміні знаку c_y і G на протилежний отримаємо нове положення рівноваги, яке характеризується швидкістю V_0 і кутом нахилу ϑ_0. Ці положення рівноваги визначають траєкторію руху центру мас тіла в інерційному просторі.

Очевидно, що періодична зміна траєкторій дає можливість організації горизонтального зміщення центру мас об'єкту при обмеженому вертикальному пересуванні. Для цього необхідно забезпечити зміну гідродинамічного коефіцієнта c_y та

гравітаційної сили G на протилежні за знаком. Останнє можна реалізувати зміною інтегральної густини об'єкта щодо цього показника для зовнішнього середовища. При цьому величина і напрямок сили G визначиться співвідношенням між силою тяжіння і силою Архімеда.

Виходячи зі сказаного, можна здійснити горизонтальний рух без застосування прямоточної реактивної тяги, яка має низький пропульсивний коефіцієнт при великих значеннях S [59].

Для дослідження швидкісних і енергетичних можливостей запропонованого принципу руху порівняємо його з деяким ідеальним рушієм, що здійснює переміщення об'єкта в горизонтальному напрямку зі швидкістю V_1. Енерговитрати ідеального рушія на горизонтальному шляху L_1 дорівнюють роботі сил опору, тобто

$$A_1 = c_{x0} S \frac{\rho}{2} V_1^2 L_1, \tag{2.7}$$

де c_{x0} – коефіцієнт лобового опору при $c_y = 0$.

При русі по схилоподібній гілці траєкторії для переміщення об’єкту по горизонталі L_1 зі швидкістю V_1 необхідні енерговитрати, які визначаються за формулою

$$A_2 = c_x S \frac{\rho}{2} V_1^2 L_1 \cos^{-3} \vartheta_0, \tag{2.8}$$

де $c_x = c_{x0} + \lambda c_y^2$ – поляра об'єкту; $\lambda > 0$ – конструктивний параметр.

З (2.7), (2.8) і (2.4) витікає співвідношення для визначення пропульсивного коефіцієнту, який характеризує ефективність ГПР

$$\eta = \frac{A_1}{A_2} = \left(\frac{1}{c_y^3} + \frac{\lambda}{c_{x0}c_y}\right)^{-1}\left[c_{x0}^2 + (1+2c_{x0}\lambda)c_y^2 + \lambda^2 c_y^4\right]^{-\frac{3}{2}}. \quad (2.9)$$

Зміна горизонтальної складової швидкості в залежності від зміни c_y по відношенню до максимально досяжної швидкості V_m при $c_y = 0$ розраховується наступним чином:

$$V_m^2 = \frac{2G}{c_{x0}S\rho}. \quad (2.10)$$

Тоді величина, що визначає показник відносної швидкості горизонтального переміщення, дорівнює

$$\nu = \frac{V_0^2}{V_m^2}\cos^2 \vartheta_0 \quad (2.11)$$

З (2.11) і (2.4) витікає, що

$$\nu = (c_{x0}c_y^2)\left[c_{x0}^2 + (1+2c_{x0}\lambda)c_y^2 + \lambda^2 c_y^4\right]^{-\frac{3}{2}}. \quad (2.12)$$

Використовуючи позначення

$$\varphi \overset{\Delta}{=} \frac{1}{c_y^3} + \frac{\lambda}{c_{x0}c_y}, \quad \psi \overset{\Delta}{=} \frac{1}{c_{x0}c_y^2},$$

$$f \overset{\Delta}{=} \left[c_{x0}^2 + (1+2c_{x0}\lambda)c_y^2 + \lambda^2 c_y^4\right]^{\frac{3}{2}},$$

отримаємо

$$\eta = \frac{1}{\varphi f}, \nu = \frac{1}{\psi f}. \qquad (2.13)$$

Дослідження функцій (2.13) при фіксованих λ і c_{x0} на інтервалі $(0,\infty)$ свідчить, що функція $f(c_y)$ поводиться як степенева з показником, більшим за одиницю, тобто $f(c_y)$ монотонно зростає. Функції φ і ψ поводяться аналогічно до гіперболи, тобто монотонно зменшуються, причому

$$\lim_{c_y \to 0} \varphi f = \lim_{c_y \to 0} \psi f = \infty,$$

$$\lim_{c_y \to \infty} \varphi f = \lim_{c_y \to \infty} \psi f = \infty.$$

Таким чином, очевидно, що функції φf і ψf досягають своїх мінімумів на інтервалі $(0,\infty)$. Отже, функції η і γ мають на цьому інтервалі єдиний максимум.

Поведінка функцій η і γ при фіксованому $c_{x0} = 0{,}1$ і різних λ показано на рис. 2.17. Для розглянутого діапазону значень λ

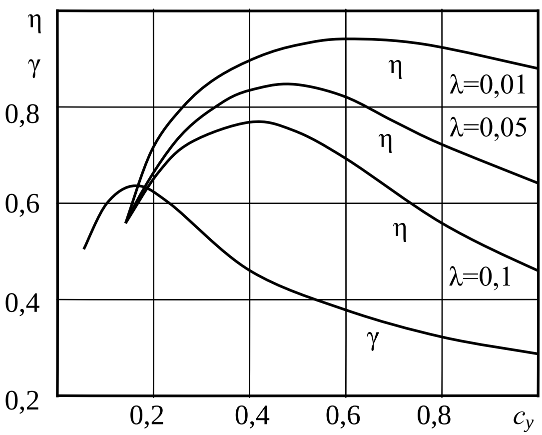


Рис. 2.17. Зображення поведінки функцій η і γ при фіксованому c_{x0} = 0,1 і різних λ

його вплив на горизонтальну складову швидкості виявився незначним. Максимум за швидкістю для різних λ досягається при $c_y \approx 0{,}15$, що відповідає куту нахилу траєкторії $\vartheta_0 \approx 34°$. Зростання η корелює зі збільшеними значеннями c_y та малими кутами нахилу траєкторії і невеликими горизонтальними швидкостями.

Таким чином, слід відзначити доцільність подальшого теоретичного аналізу двох режимів підводного руху об'єктів, як з огляду забезпечення їх максимальної швидкості, так і з огляду отримання максимального пропульсивного коефіцієнту рушійної системи, що використовує циклічну зміну параметру плавучості транспортного засобу .

В [59] показана можливість досягнення високого пропульсивного коефіцієнта зазначеної рушійної системи. Потенційним ресурсом підвищення загального ККД руху є перспектива безпосереднього перетворення теплоти в рушійну силу, минаючи послідовність процесів трансформації енергії в традиційних схемах судових енергетичних установок. На рис. 2.18 показан зовнішній вигляд модельного зразка підводного апарату, розробленого в ІПМаш НАНУ, з гравітаційно-підйомною рушійною системою на основі використання ГРР для генерації водню.

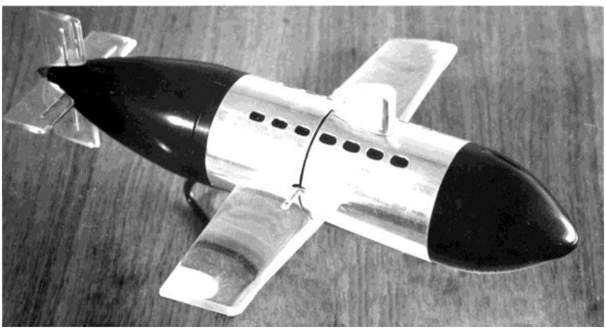


Рис. 2.18. Модель підводного човна з гравітаційно-підйомною рушійною системою [60]

На рис. 2.19 наведено принципову схему розміщення основних елементів рушійної системи в корпусі підводного апарату.

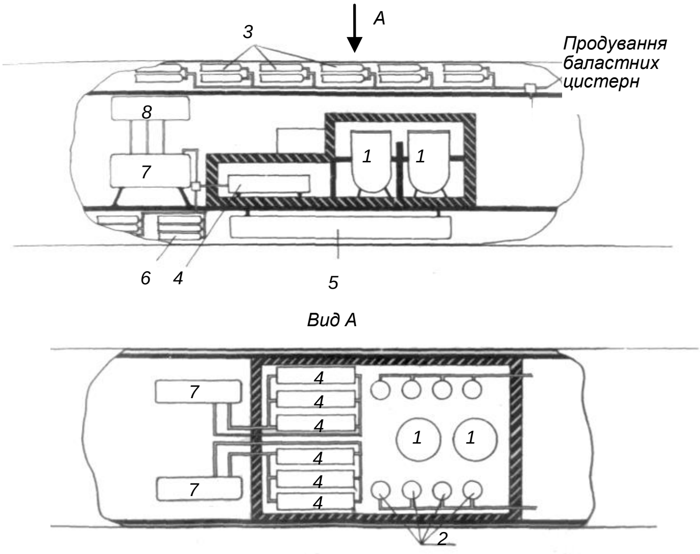


Рис. 2.19. Принципова схема розміщення елементів гравітаційно-підйомної рушійної системи з використанням ГРР для генерації водню: *1* – газогенератори; *2* – системи зберіганні ГРР; *3* – газоакумулятори; *4* – система охолодження електрогенератора; *5* – система подачі води; *6* – блок акумуляторних батарей; *7* – електрогенератор; *8* – система допоміжного приводу

Результати комплексних досліджень робочих процесів в АПА з розвантаженням конструкції від зовнішнього тиску та натурні випробування створених зразків глибоководного обладнання дозволили визначити найбільш ефективні сфери використання цієї техніки, а саме:

– в автономних підйомних пристроях, що доставляються до затонулого об'єкту підводними апаратами або спускаються по

тросу з рятувальних суден;

– в системах підйому затонулих суден;

– в системах аварійного спливання і утримання від провалів підводних апаратів;

– в нових системах забезпечення плавучості надглибоководних підводних апаратів типу «батискаф»;

– в пристроях для автономного спуску на дно великотоннажних об'єктів, в тому числі підводних нафтосховищ;

– в системах забезпечення плавучості і підйому на поверхню моря комбайнів для збирання залізо-марганцевих конкрецій;

– в системах зберігання та подачі водню до різного типу енергоустановок підводних об'єктів;

– в установках ерліфтної доставки на поверхню видобутих з дна океану корисних копалин.

2.1.3. Енергофізичні проблеми застосування гідрореагуючих речовин в судових енергоустановках

Властивості ГРР виділяти в процесі взаємодії з водою водень під високим тиском дозволяють розробити на їх основі ефективні системи для судових енергетичних установок.

В [61] розглянуто процеси створення реактивної сили з використанням води без застосування механічних рухомих відносно корпусу судна конструкцій (двигунів і рушіїв). В основі принципу дії закладено характеристики процесу перенесення енергії, імпульсу сил і кількості руху з безпосереднім утворенням реактивної сили в потоці води, а також в суміші з повітрям, газом, водяною парою і іншою газоподібною речовиною.

Перше найбільш серйозне дослідження реактивних сил, що створюються потоком рідини, зокрема, для приведення в рух суден, міститься в роботах знаменитого механіка і математика, члена Петербурзької академії наук професора Данила Бернуллі. Відомо, що Д. Бернуллі в 1750–1755 рр. запропонував ряд проектів пропульсивних установок і цікавився цим питанням до

кінця свого життя. Ідеї Д. Бернуллі були розвинені М.Є. Жуковським, який опублікував ряд робіт з гідродинаміки, в яких були закладені основи теорії реактивних сил.

Гідрореактивні пропульсивні системи є енергетичними установками прямої реакції і поєднують в собі двигун і рушій. Їх конструкції були запропоновані для практичного втілення раніше, ніж гвинтові.

У перелік найбільш ранніх розробок в цій галузі слід віднести запропоновану в 1862 р. інженером Плесцовим гідрореактивну установку, випробувану на одному з петербурзьких суднобудівних заводів [62]. Випробування показали хороші ходові і маневрені якості установки, однак продовжити роботу Плесцову не вдалося через відсутність коштів.

У 1881 р інженер-механік П. Должінський розробив пульсуючу гідрореактивну установку (ГРПУ), в якій вода виштовхувалася продуктами горіння пороху, що подавався в робочий канал спеціальним механічним дозатором з частотою близько 21 Гц. Аналогічний пристрій було створено французьким інженером Олів'є [62]. У 1883 р. німецький вчений Флейшнер сконструював ГРПУ з поршневою структурою потоку в каналі, куди потік води виштовхувався парою. Судно «Гідромонітор» з такою установкою успішно пройшло випробування: за швидкості 8–9 вузлів ККД установки склав приблизно 0,15–0,17. Відомі дані щодо двох суден з такими установками, які отримали практичне застосування: це катер з інжекторною гідрореактивною установкою, що розвозив 16 пасажирів по річці Темзі зі швидкістю 5 вузлів (1867 р.) і судно «Гідромонітор» з пульсуючою водопоршневою гідрореактивною установкою, яка працювала на водяній парі з ККД 16 %, розвиваючи при цьому швидкість 9 вузлів (1883 р.).

У 1892 р. Стріклендом (Англія) була запатентована комбінована водометно-гідрореактивна пропульсивна установка, в якій рух води прискорювався спочатку відцентровим насосом, що приводиться двигуном внутрішнього згоряння, а

потім паровим інжектором. Пара для інжектора вироблялася за рахунок теплоти вихлопних газів [63].

Однак, гвинт, що виявився досить простим, надійним і ефективним рушієм в комплексі з турбінами і двигунами внутрішнього згоряння, з тих пір і до кінця першої половини XX ст. задовольняв всі «пропульсівні потреби» морського транспорту.

Роботи зі створення гідрореактивних установок для судів і різних апаратів інтенсифікувались особливо в кінці Другої світової війни. Це було обумовлено розвитком реактивної авіації, появою нових ракетних твердих і рідких палив, а також створенням швидкісних суден на підводних крилах і повітряній подушці.

В останні роки при проектуванні швидкісних і транспортних надводних і підводних суден у зв'язку з ростом їх енергоозброєності дослідники все частіше звертаються до ідеї прямого перетворення теплової енергії, одержуваної з хімічного палива, в роботу переміщення судна за допомогою гідрореактивного принципу руху без використання механічних рушійних комплексів.

Інтерес до гідрореактивних установок зріс у зв'язку зі збільшенням швидкості, а також появою нових видів палив, вдосконаленням методів прямого перетворення теплової енергії в електричну, розвитком реактивного двигунобудування, досягненнями в галузі матеріалознавства та хімічних технологій. Успіхи в цих областях науки і техніки, з одного боку, послужили об'єктивною передумовою до розробки теорії гідрореактивного руху, а з іншого – призвели до створення ефективних конструкцій камер згоряння на базі гідрореагуючих палив і газогенераторних систем, які є основними складовими гідрореактивних установок.

На особливу увагу заслуговують гідрореактивні установки, що засновані на енергії екзотермічних реакцій ряду речовин, зазвичай званих гідрореагуючими. Морська випробувальна станція в Пасадена Аннекс (США) під керівництвом інженера

Бран-Фельд реалізувала велику програму випробувань двигунів на гідрореагуючих горючих. Випробування проводилися на натрії і літії, вони підтвердили можливість отримання великої питомої тяги. У продукти згоряння гідрореагуючого пального (літію, магнію, алюмінію) для окислення водню, що отримується в них, вводиться кисень. В результаті реакції з киснем виходить водяна пара, яка прямує через конденсаційний інжектор разом з поданою в нього морською водою за борт. Таким чином, в цій схемі поєднуються переваги гідрореагуючих горючих і інжектора, який підвищує тягу зі збільшенням глибини.

Основною характерною ознакою реактивного двигуна або пропульсивної гідрореактивної установки є те, що розвинута ними тяга є сумою сил реакції потоку води, пара, газу, плазми, що передається цим потоком на корпус установки шляхом безпосереднього контакту або дальнодією – за допомогою електричних і магнітних полів, без будь-якого механічного рушія і привідного двигуна (наприклад, гвинта або насоса з турбіною, або двигуна внутрішнього згоряння).

Відповідно до походження реактивних сил, прикладених до судна через корпус гідрореактивної установки, в [61] пропонується поділити ГРПУ на три групи:

– електричні, або електростатичні, в яких прискорення заряджених частинок води відбувається під дією електричного поля, що створюється за рахунок різниці потенціалів, прикладених до електродів;

– електромагнітні, в яких прискорення води у вигляді електроліту або плазми відбувається під дією сил Ампера, обумовлених протіканням струму у магнітному полі;

– теплові, або термодинамічні, в яких прискорення води в пароподібному або рідкому стані (у окремих випадках разом з газом або іншим термодинамічним робочим тілом, що транспортується) відбувається під дією поверхневих сил, тобто у термодинамічному процесі.

У теплових гідрореактивних установках найбільш суттєвою

ознакою є процес утворення реактивної сили за рахунок створення такої структури потоку, яка забезпечує прискорення води. В цьому разі теплову енергію можна безпосередньо передати рідині, протікаючій через гідрореактивний двигун (ГРД). Основними джерелами теплової енергії є речовини, здатні вступати в екзотермічні хімічні реакції. Ці речовини можуть знаходитися у будь-якому фазовому стані: твердому, рідкому, газоподібному. Але в усіх випадках вони повинні включати пальне і окислювач, їх зазвичай називають хімічним паливом. Хімічні палива при реакції окислення виділяють значну кількість теплової енергії.

Зупинимося детальніше на останньому варіанті. У дрібнодисперсному двофазному потоці внаслідок різниці швидкостей між дискретною і суцільною фазами відбувається гідродинамічна взаємодія, яка реалізується в трьох характерних видах. Перший вид – вода у вигляді крапель впорскується в суцільний потік газу, що плине зі швидкістю, яка істотно перевищує швидкість крапель. За рахунок гідродинамічних сил краплі розгоняються до заданих швидкостей. Другий вид – в суцільний потік води в зоні високого тиску камери змішування каналу подаються бульбашки термодинамічного робочого тіла. Внаслідок різниці тисків між камерою змішування і вихлопним зрізом каналу бульбашки набувають швидкості, що перевищує швидкість води, і захоплюють її за собою гідродинамічними силами. Третій вид – вода у вигляді крапель впорскується в потік пари, температура і швидкість якого істотно більша, ніж у крапель. Краплі прискорюються гідродинамічними силами. Але одночасно з розгоном відбуваються теплообмін і конденсація пари. Вони настільки інтенсивні, що до деякого перерізу каналу потік перебудовується в іншу структуру, що є потоком води з бульбашками газової фази. При виборі палива для конкретної гідрореактивної установки окрім енергетичних необхідно враховувати також фізико-хімічні властивості (високу питому масу, низьку теплопровідність, добру хімічну стабільність і т. п.) і експлуатаційні особливості (зручність тривалого зберігання,

транспортування і заправки, низьку токсичність тощо).

Досвід показує, що вуглеводневі пальні найбільш поширені і зручні в експлуатації. Проте, їх використання на водних суднах (рудовозах, танкерах) і підводних апаратах пов'язане з рядом труднощів. В першу чергу це обумовлено необхідністю мати на борту запас окислювача на весь час роботи установки. Тому для гідрореактивних пропульсивних установок надводних і підводних суден більш доцільне використання ГРР, які вступають в екзотермічні реакції із забортною водою як з окислювачем. Наявність водню високого тиску, що генерується в процесі реакції ЕАР с водою, відкривають перспективи його використання в якості термодинамічного робочого тіла для створення реактивної сили в процесі його витікання з хімічного реактора, або енергії струменя води, що витискається газом. В цьому випадку енергетичні установки суден не потребують атмосферного повітря, а для підводних суден відкриваються значні перспективи автономного плавання, оскільки на борту необхідно мати тільки запас пального.

Результати аналізу свідчать, що найбільший інтерес представляють тверді ГР які можна розміщувати безпосередньо в камері згоряння за прикладом ракет на твердому паливі, подавати у вигляді прутків, стрічок тощо, або створювати на їх основі емульсії, колоїдні розчини, пасти. Іноді для підвищення швидкості горіння і повноти згоряння в них вводять тверді окислювачі (зазвичай перхлорати) і добавки дрібнодисперсних порошків металів кобальту, міді, фированадію, свинцю або олова. Величина питомої тяги залежить від відношення секундної витрати окислювача (забортної води) до секундної витрати пального:

$$\frac{G_{\text{В}}}{G_{\text{П}}} = \alpha L_0$$

де α – коефіцієнт надлишку окисника; $G_{\text{В}}$ – секундна витрата води; $G_{\text{П}}$ – секундна витрата пального.

Гідрореагуючі речовини можуть бути використані як в двигунах прямої реакції, так і в камерах згоряння – газогенераторах для отримання робочого тіла поршневих, турбінних двигунів і МГД-генераторів. Враховуючи особливу перспективність ГРР для створення гідрореактивних пропульсивних судових енергетичних установок, розглянемо термогазодинамічні процеси при їх використанні. Основні аспекти цієї проблеми досить повно висвітлено в [64, 65].

Енергетичні характеристики деяких ГРР при використанні в прямоточному ГРД показано на рис. 2.20 [66].

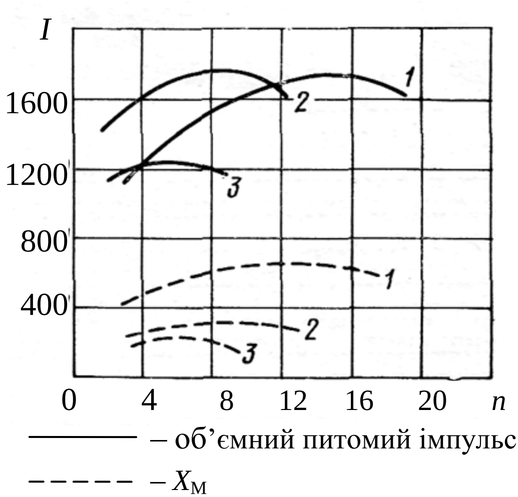


Рис. 2.20. Енергетичні характеристики деяких ГРГ:
1 – алюміній; *2* – цирконій; *3* – гідрид цирконію

Термодинамічні цикли ГРПУ можуть здійснюватися або за прямоточною схемою при різних методах подання пального і окислювача, або за пульсуючою. Установки першого типу зазвичай називають установками спільного витікання, а другого – установками роздільного витікання. У ГРД спільного витікання підведення енергії здійснюється безперервно при постійному тиску; у ГРД роздільного витікання енергія

підводиться при постійному об'ємі реакційної камери, але при змінному тиску. Підведення енергії до прискорюваного робочого тіла здійснюється в результаті екзотермічних хімічних реакцій гідрореагуючого палива (ГРП) з водою, що викидається потім разом з продуктами реакції з двигуна. Термодинамічні цикли водометних пропульсивних установок визначаються типом енергетичної установки для приводу насоса, яка може бути паросиловою, газотурбінною, дизельною або електричною.
Теоретичний цикл гідрореактивного двигуна спільного витоку в координатах p–V представлений на рис. 2.21. Подача води може бути здійснена за допомогою насоса (турбонасосний ГРД) або під дією швидкісного стиску (прямоточний ГРД). Цьому процесу відповідає лінія *3–4*; підведення теплоти від джерела енергії здійснюється на ділянці *4–1*; розширенню в соплі відповідає лінія *1–2*, а відведенню теплоти до холодного джерела – крива *2–3*.

Теоретичний цикл гідрореактивного двигуна роздільного витоку зображений на рис. 2.22.

Ділянка *3–4* відповідає подачі води, як правило, під дією швидкісного стиску. Ділянка *4–1"–1* відповідає підведенню теплоти від горючого джерела, причому положення точки *1"* визначається законом підведення теплоти або законом введення гідрореагуючого пального в камеру згоряння, або продуктів згоряння з окремої камери згоряння в канал двигуна. В ідеальному випадку точка *1"* повинна співпадати з точкою *4*. Розширення при розрахунковому протитиску закінчується в точці *2*, і по лінії *2–3* здійснюється відведення теплоти до холодного джерела.

Порівнюючи теоретичні цикли ГРД спільного і роздільного витоку, легко помітити, що у останнього корисна робота більше на величину ділянки *1"*(*4*)*–1–1'–1"*(*4*). Проте, конструктивні труднощі при створенні пульсуючих ГРД призводять до того, що на практиці частіше зустрічаються ГРД спільного витоку.

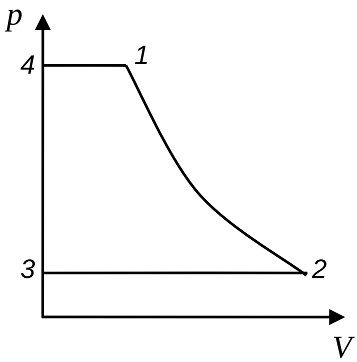


Рис. 2. 21. Теоретичний цикл ГРД спільного витоку

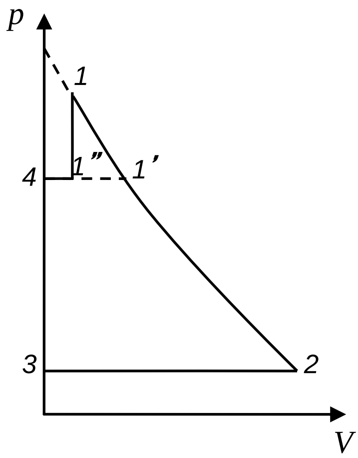


Рис. 2.22. Теоретичний цикл ГРД роздільного витоку

Обидва цикли зазвичай характеризуються термічними ККД з застосуванням показника розширення робочого тіла $\pi = p_1/p_2$:

$$\eta_t = 1 - \frac{1}{\pi^{(k-1)/k}}.$$

Перевагою двигунів, які використовують ГРП, в порівнянні з рідинними реактивними двигунами (РРД) є підвищена щільність пального, а отже, компактність установки, конструктивна простота і відносно низька вартість, надійність, простота запуску і легше здійснення горіння. В порівнянні з ракетними двигунами твердого палива (РДТП) застосування ГРР забезпечує більш високий питомий імпульс, спрощує проблему багатократного запуску і регулювання модуля тяги, а також технологію виготовлення і контролю якості зарядів, а також їх зберігання і експлуатацію.

В той же час використання ГРР пов'язане з рядом принципових ускладнень. Оскільки багато ГРР за нормальних

умов знаходяться в твердому стані, для подання їх в камеру згоряння доводиться застосовувати ті ж засоби, що і для подання металевих пальних. При розміщенні усього ГРР у вигляді твердого заряду безпосередньо в камері згоряння з'являються інші труднощі. Зокрема, швидкість горіння такого заряду у декілька разів нижче, ніж унітарних твердих палив. Крім того, для забезпечення необхідної повноти згоряння ГРР потрібні додаткові спеціальні пристрої, що призводять до збільшення маси двигуна.

Тому тільки використання в ГРП забортної води, яка одночасно є окислювачем і робочим тілом, дозволяє істотно підвищити питомі показники судових енергетичних установок, надаючи їм якісно нових можливостей, особливо при застосуванні їх на значних глибинах.

Реактивна сила в гідрореактивних каналах з двофазною дрібнодисперсною структурою потоку створюється завдяки зміні і обміну імпульсами кількості руху і сил між конструкцією і паро- або газоподібним термодинамічним робочим тілом і водою. Вода в цьому випадку служить для підвищення ефективності передачі імпульса сил судну, що транспортується, для підвищення пропульсивного ККД. Таким чином, сама постановка завдання зумовлює змінність кінематичних і динамічних параметрів, а також обов'язкову взаємодію між складовими компонентами робочого тіла. Це означає, що двофазні потоки в каналах ГРПУ характеризуються явно вираженою термодинамічною нерівноважністю.

Для оцінки тягових і економічних характеристик ГРПУ з газокрапельною структурою потоку в каналі необхідно розрахувати нерівноважну полідисперсну течію, оскільки відомо, що при розпаді струменів рідини в потоці газу і при розпилюванні її форсунками краплі мають різні діаметри, що визначаються емпіричними залежностями, які мають характер імовірнісного розподілу [67, 68].

Якщо обмежитись варіантом з малою об'ємною концентрацією крапель, найбільш доцільним є використання

закону збереження у вигляді інтегральних рівнянь переносу маси імпульсу сил, кількості руху і енергії з метою подальшого запису рівнянь в диференціальній формі.

ГРПУ розрізняються джерелами енергії (хімічні, ядерні) і способом перетворення потенційної енергії джерела в кінетичну енергію руху судна, коли за рахунок теплоти, що виділилася в ядерній або хімічної реакції, відбувається термодинамічний розгін води або її суміші з іншою речовиною.

Вказана обставина вимагає нового підходу до формування рівнянь і граничних умов при визначенні реактивної сили. Можливі три варіанти передачі механічної енергії від термодинамічного робочого тіла (газу або пари) газорідинного потоку. В першому випадку термодинамічне робоче тіло, пар або газ у вигляді бульбашок впускається в суцільний потік води, який захоплюється газом, що розширюється в двофазному полідисперсному нерівноважному соплі. В другому випадку вода у вигляді крапель, що більш-менш рівномірно розосереджені в потоці пари або газу, прискорюються гідродинамічними силами, які виникають при обтіканні крапель, та розширюється в двофазному соплі потоком пари (газу), які мають значно більші, ніж у крапель, швидкість і температуру. В третьому випадку в ГРД реалізується роздільне витікання рідкої і газоподібної фаз (іноді їх називають водопоршневими ГРД), в яких вода у вигляді поршня заповнює на певній довжині весь поперечний переріз каналу та розгоняється під дією перепаду тиску, що встановлюється на його торцях. На виході з двигуна створюється нестаціонарна течія снарядного типу, яка перемежує рідинну та газову фази.

Основними особливостями робочого процесу генерації водню для водопоршневої ГРПУ є, по-перше, чітко виражений несталий характер руху води і газу в каналі, а по-друге, руйнування внутрішнього кордону між рідиною та газом з утворенням водоемульсійної структури потоку з підвищеним тиском, що утворюється в реакторі в процесі хімічної реакції ГРР з водою.

Робочий процес ідеалізованої безенерційної пропульсивної рушійної системи з водогазорозподільними органами доцільно розглядати в наступній послідовності. На першому етапі (рис. 2.23, а) через клапан K_1 з перетином s_{l-1} під дією швидкісного напору і гідростатичного тиску в канал двигуна затікає вода. Після заповнення внутрішнього простору каналу на другому етапі (рис. 2.23, б) через клапан K_2 подається термодинамічне робоче тіло (продукти реакції, що екзотермічно реагують з водою) в результаті чого в каналі підвищується тиск, під дією якого закривається клапан K_1, і вода, що заповнює внутрішню порожнину каналу, витісняється в забортний простір через відкритий випускний зріз каналу, утворюючи реактивну тягу. Після закінчення тиск падає, канал знову починає заповнюватися водою і процес повторюється.

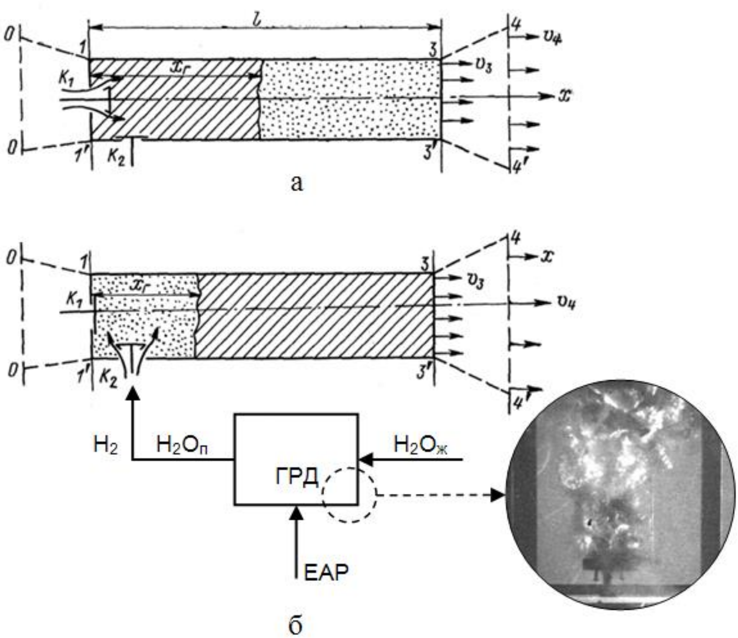


Рис. 2.23. Схема потоку в пульсуючій гідрореактівній установці

Вказані особливості робочих процесів енергоперетворення свідчать про необхідність розрахунково-теоретичних і експериментальних досліджень нерівноважних термогазодинамічних процесів в каналах ГРПУ.

При моделюванні доцільно використовувати закони збереження, які записано у вигляді інтегральних рівнянь переносу маси, імпульсу сил і кількості руху та енергії.

З метою спрощення інженерного розрахунку [61] рекомендується прийняти такі припущення:

– теплоємність газу не залежить від тиску та температури;

– не враховується процес міжфазного масообміну (випаровування, конденсація, дифузія);

– бульбашка зберігає сферичну форму;

– сили поверхневого натягу не враховуються;

– температура середовища не змінюється за розрахунковий період.

При введенні безрозмірних змінних до вказаних рівнянь

$$\bar{v}_1 = \frac{v_1}{v_{10}}; \ \bar{v}_2 = \frac{v_2}{v_{20}}; \ \bar{p}_1 = \frac{p_1}{p_{10}};$$

$$\bar{p}_2 = \frac{p_2}{p_{20}}; \ \bar{S}_1 = \frac{S_1}{S_{10}}; \ \bar{S}_2 = \frac{S_2}{S_{20}};$$

$$\bar{T}_2^{\text{ср}} = \frac{T_2^{\text{ср}}}{T_0}; \ \bar{T}_2 = \frac{T_2}{T_0};$$

$$\bar{R}_2 = \frac{R}{R_0}; \ \bar{\rho}_2^{\text{ср}} = \frac{\rho_2^{\text{ср}}}{\rho_{20}}; \ \bar{r} = \frac{r}{R_0}; \ \bar{x} = \frac{x}{R_0} \qquad (2.14)$$

математична модель згідно з [61] включає наступні складові, що відтворюють це явище:

– рух суміші

$$\frac{\alpha_1 \bar{v}_1}{\chi_{10}} \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial \bar{x}} + \frac{C_0^2 (1-\alpha_1) \bar{\rho}_2^{cp}}{u_0 \chi_{10}} \bar{v}_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial}{\partial \bar{x}} (\alpha_1 \bar{p}_1) - D_0 \frac{\partial}{\partial \bar{x}} [(1-\alpha_1) \bar{p}_2]; \quad (2.15)$$

– рух бульбашки

$$-\mu_{11} \bar{v}_2 \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial \bar{x}} + C_0 (\bar{p}_2^{cp} / u_0 + \mu_{11}) \bar{v}_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial \bar{x}} =$$

$$= -\chi_{10} / C_0 \frac{\partial \bar{p}_1}{\partial \bar{x}} - \frac{3C_x}{8C_0 \bar{R}} (C_0 \bar{v}_2 - \bar{v}_1) | C_0 \bar{v}_2 - \bar{v}_1 | -$$

$$- \frac{3\mu_{11} \bar{v}_2}{\bar{R}} (C_0 \bar{v}_2 - \bar{v}_1) \bar{\theta} \ ; \quad (2.16)$$

– об'ємну концентрацію рідкої фази в суміші

$$\alpha_1 = \frac{\bar{S}_1 \bar{v}_1}{\bar{S}_1 \bar{v}_1 + \bar{S}_2 \bar{v}_2 \Pi_0 C_0}; \quad (2.17)$$

– витрати рідкої фази

$$\bar{S}_1 \bar{v}_1 = 1; \quad (2.18)$$

– витрати газової фази

$$\bar{\rho}_2^{\text{ср}} \bar{S}_2 \bar{v}_2 = 1; \quad (2.19)$$

– умови збереження маси газу в бульбашці

$$\bar{\rho}_2^{\text{ср}} \bar{R} = 1; \quad (2.20)$$

– рівняння стану газової фази

$$\bar{p}_2^{\text{ср}} = \bar{\rho}_2^{\text{ср}} \bar{T}_2^{\text{ср}};\qquad(2.21)$$

– рівняння поширення теплоти газу в бульбашці

$$\frac{\bar{p}_2 \bar{v}_2 \bar{r}^2}{a_{r0}(k-1)\bar{T}_2} \frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left\{ \left[1 + m_4(\bar{T}_2 - p) + N_4 \left(\frac{\bar{p}_2}{\bar{T}_2} \right)^n \right] \bar{r}^2 \frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \bar{r}} \right\} -$$

$$- \frac{3\bar{p}_2 \bar{v}_2 \bar{r}_2^2}{a_{r0} \bar{R}} \bar{\theta};\qquad(2.22)$$

–усереднену температура газу в бульбашці

$$\bar{T}_2^{\text{ср}} = \frac{3}{\bar{R}^3} \int_0^{\bar{R}} \bar{r}^2 \bar{T}_2 d\bar{r};\qquad(2.23)$$

–деформацію бульбашки в результаті термогазодинамічних процесів взаємодії рідкої та газової фази в потоці

$$\bar{R}\bar{v}_2^2 \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \bar{x}} + \left(\bar{R}\bar{v}_2 \frac{\partial \bar{v}_2}{\partial \bar{x}} + \frac{8\bar{v}_2}{C_0 \,\mathrm{Re}_{10}\, \bar{R}} \right) \bar{\theta} + \frac{3}{2} (\bar{v}_2 \bar{\theta})^2 = \frac{\chi_{10}}{C_0^2} (D_0 \bar{p}_2 - \bar{p}_1),\qquad(2.24)$$

де

$$\theta = \frac{\partial \bar{R}}{\partial \bar{x}};\qquad(2.25)$$

– рівняння розподілу тиску в рідині

$$\bar{p}_1 = 1 + \frac{(\bar{p}_h - 1)\bar{x}}{\bar{l}_c} + \bar{b}\bar{x}(\bar{l}_c - \bar{x}) + \bar{c}\bar{x}(l_c^2 - \bar{x}_c^2).\qquad(2.26)$$

Крім того, до моделі необхідно додати початкові умови (при $\bar{x}$ = 0)

$$\bar{v}_1 = 1;\ \bar{v}_2 = 1;\ \bar{p}_1 = 1;\ \bar{p}_2 = 1;\ \bar{S}_1 = 1;$$

$$\bar{S}_2 = 1;\ \bar{T}_2 = \bar{T}_2^{\text{ср}} = 1\ (0 \le \bar{r} \le 1);\ \bar{R} = 1;$$

$$\bar{\rho}_2^{\text{ср}} = 1;\ \alpha_1 = \alpha_{10};\ \frac{\partial \bar{T}_2^{\text{ср}}}{\partial \bar{x}} = 0;$$

$$\text{Re} = 20;\ C_x = 2{,}51;\ \theta = 0 \tag{2.27}$$

та граничні умови

$$\bar{T}_2\Big|_{\bar{r}=\bar{R},\ \bar{x}>0} = C_4;\ \frac{\partial \bar{T}_2}{\partial \bar{r}}\Bigg|_{\bar{r}=0,\ x\ge 0} = 0;\ \bar{p}_1\Big|_{x=l_c} = \bar{p}_h. \tag{2.28}$$

Діаметр сопла визначається за формулою:

$$\bar{d}_c = \frac{d_c}{d_0} = \frac{d_c}{\sqrt{\frac{4}{\pi}(S_{10} + S_{20})}} = \sqrt{\frac{\bar{S}_1 + \Pi_0 \bar{S}_2}{1 + \Pi_0}}. \tag{2.29}$$

У виразах (2.14)–(2.29) x_{10}, C_0, u_0, D_0, k, a_{r0}, m_4, p_4, N_A, Re_{10}, $\bar{p}_h$, Π_0, $\bar{C}_4$, $\bar{l}_c$, $\bar{b}$, $\bar{C}$ – функції, що визначають термодинамічні властивості речовин, початкових і граничних умов:

$$\chi_{10} = \frac{p_{10}}{\rho_1 v_{10}^2};\ C_0 = \frac{v_{20}}{v_{10}};\ u_0 = \frac{\rho_1}{\rho_{20}} = \frac{\rho_1 g B T_0}{p_{20}};\ D_0 = \frac{p_{20}}{p_{10}};$$

$$C_4 = \frac{T_1}{T_0};\; k = \frac{c_p}{c_v};\; a_{r0} = \frac{\lambda_{20} T_0}{A R_0 v_{10} p_{20}};$$

$$m_4 = \frac{\beta T_0}{\lambda_{20}};$$

$$\bar{p}_h = \frac{p_h}{p_{10}};\; N_4 = \frac{A_1}{\lambda_{20}}\left(\frac{p_{20}}{B T_0}\right)^n;$$

$$\mathrm{Re}_{10} = \frac{2 R_0 v_{10}}{v_1};\; \Pi_0 = \frac{S_{20}}{S_{10}} = \frac{1-\alpha_{10}}{C_0 \alpha_{10}};$$

$$\bar{l}_c = \frac{l_c}{R_0};\; \bar{b} = \frac{b R_0^2}{p_{10}};\; \bar{C} = \frac{C R_0^3}{p_{10}}.$$

Для газоводометної ГРПУ, що використовує в якості робочого тіла водень і воду, величини ρ_1, g, b, c_p, c_v, λ_{20}, A, β, k, A_1, n, v, що входять до критеріїв, можна прийняти постійними в зв'язку з незначною їх зміною в усьому діапазоні параметрів, які характерні для процесів, що реалізуються в проточній частині рушійного апарату.

Для вивчення перебігу процесів в каналі ГРПУ, так само як і для вирішення проблем, пов'язаних з дослідженням динаміки газорідинного середовища, що містить бульбашки газу, суттєве значення мають фактори, які впливають на тепломасообмін, характер руху і природу пульсацій окремих бульбашок. Процеси руху і охолодження (або нагрівання) бульбашок в каналі ГРПУ характеризуються очевидною нестаціонарністю, малим часом перебування бульбашки в каналі і помітною зміною тиску в системі [69]. Аналіз результатів розрахунку показує, що за час перебування бульбашки в каналі (0,02–0,04 с) її радіус і середня температура істотно змінюються, так само як змінюється

характер залежності температури від радіуса бульбашки з плином часу (рис. 2.24 і 2.25). Це означає, що для отримання достовірного результату необхідно враховувати теплообмін усередині бульбашки, маючи на увазі зміну теплофізичних властивостей від температури.

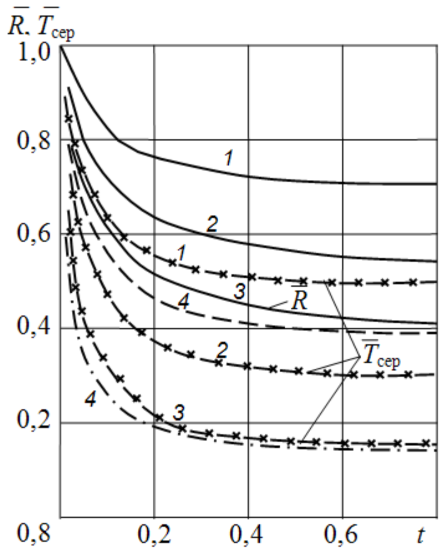


Рис. 2.24. Залежність середньої температури і радіусу бульбашки гарячого повітря від часу при охолодженні у воді: *1* – R_0 = 1 мм, T_0 = 600 К; *2* – R_0 = 1 мм, T_0 = 1000 К; *3* – R_0 = 2,5 мм, T_0 = 2000 К; *4* – R_0 = 3 мм, T_0 = 2300 К

Для розрахунку параметрів каналу ГРПУ важливо визначити швидкість поширення малих збурень (звуку), яка є критичною при виборі параметрів управління газорідинним потоком. Наразі швидкість малих збурень в двофазних середовищах розраховують на основі молекулярно-кінетичної теорії газів – акустичним, газодинамічним або комбінованим методами. Переваги та недоліки цих методів, а також сфери їх найбільш раціонального застосування, наведено в [69].

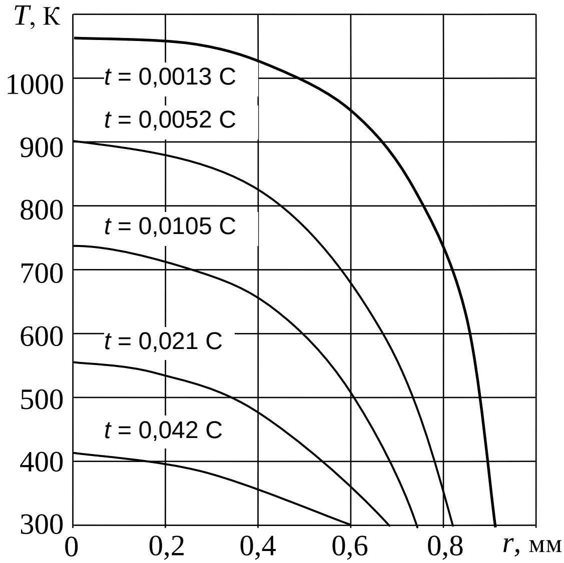


Рис. 2.25. Розподіл температури усередині бульбашки в залежності від часу

Результати свідчать, що бульбашки малого діаметру досить швидко охолоджуються в разі, коли температура газу в них більше температури рідини, і швидко нагріваються рідиною, коли температура газу менше температури рідини, тобто протягом основного терміну газорідинна суміш має температуру близьку до T_1. Інтенсивне охолодження газу у середені бульбашки в початковий період призводить до того, що деформація її внаслідок зниження температури переважає над деформацією, яку зумовлює негативний градієнт тиску в потоці.

Отримані дані про швидкість води і газу дозволяють визначити основні режимні та конструктивні характеристики гідрореактивної установки на стадії її проектування.

Оскільки математична модель, на базі якої проводився розрахунок, була побудована на основі припущень постулативного характеру, результати розрахунку необхідно зіставити з експериментальними даними. Найбільш детальне дослідження

характеристик такої ГРПУ наведено у [70].

Результати досліджень засвідчили, що зі збільшенням витрати газу тяга рушійної системи зростає. Цей ефект супроводжується скороченням витрати води внаслідок зменшення перетину каналу в камери змішування, внаслідок цього спостерігається зниження її швидкості в дифузорі і, як наслідок, скорочення втрат на тертя.

На рис. 2.26 наведені залежності питомої тяги $p_{пит}$ ізотермічного $\eta_0^{із}$ і адіабатичного $\eta_0^{ад}$ ККД від коефіцієнта змішування, а також розрахункові значення цих характеристик.

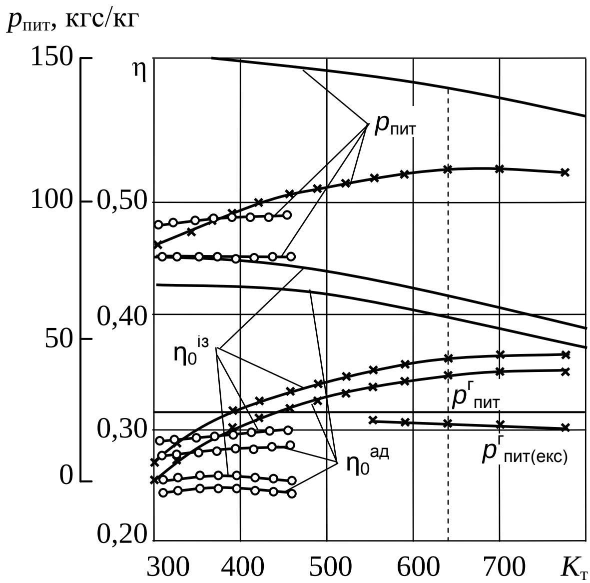


Рис. 2.26. Залежність $p_{пит}$ ($K_т$)

Аналіз отриманих даних свідчить, що на режимах роботи установки, близьких до розрахункового ($K_т \approx 650$), теоретичні та експериментальні значення питомої тяги і пропульсивного ККД задовільно узгоджуються: $p_{пит}$ = 110 с, $\eta_0^{ад}\eta_0^{ад} \approx 0{,}35$, $\eta_0^{із} \approx 0{,}36$ [61], що дозволяє вважати викладену методику придатною для

інженерних розрахунків як на стадії створення, так і при оптимізації режимів роботи гідрореактивних систем для судових енергоустановок.

Глава 3 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВОДНЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

3.1. Плазмохімічні методи вирішення екоенерготехнологічних проблем в стаціонарній енергетиці

На сьогодні у багатьох країнах проводяться дослідження зі створення технологій, що використовують низькотемпературну плазму для активації хімічних процесів. Перспективність цих технологій пов'язують з можливістю прямого збудження в електричних розрядах коливальних і обертальних рівнів молекул, що дозволяє знизити витрати на подолання енергетичного порога проходження хімічних реакцій без внесення додаткової енергії шляхом нагрівання. Такий підхід особливо актуальний для ланцюгових реакцій, при яких незначне зменшення енергії активації реакції призводить до експоненціального зростання швидкості її перебігу.

В останні роки активно розробляються плазмохімічні методи отримання водню та інших енергоносіїв під впливом електричних розрядів. Ці процеси відбуваються в нерівноважній слабоіонізованій плазмі. Високі швидкості потоків реагентів, великі об'ємні щільності енергії і високі швидкості перебігу реакцій, що притаманні таким системам, дозволяють домогтися високої продуктивності агрегатів при їх порівняно невеликих розмірах, металоємності і простоті технологічного циклу.

Особливість хімічних процесів у нерівноважній плазмі полягає в тому, що енерговнесок розряду зосереджується на виділених ступенях свободи молекул, які забезпечують необхідний шлях реакцій. При цьому розігрів газу в цілому незначний, що, як наслідок, зумовлює малі теплові втрати і суттєво зменшує ймовірність проходження зворотних хімічних реакцій. Зрозуміло, що розкладання води в нерівноважній

плазмі досягається через порушення, головним чином, коливальних ступенів свободи молекул води при відносно низькій температурі газу в потоці. Але це не означає, що витрати енергії на перебіг цього процесу будуть менші, ніж різниця енергій Гіббса ΔG вихідних реагентів і продуктів реакції. В таких процесах вдається мінімізувати неминучі втрати енергії і досягти високих ККД, витрати ж енергії в цілому в реальних процесах перевищують ΔG. Висока енергетична ефективність плазмохімічних методів (до 80 %) при порівняно низькій температурі газу цілком природна з термодинамічної точки зору, оскільки в цьому випадку енергія до системи підводиться у формі роботи.

Оптимальними за продуктивністю і мінімумом втрат виявляються плазмохімічні процеси, які відбуваються в нерівноважній слабоіонізованій плазмі підвищеного тиску через коливально-збуджені стани реагентів.

Високий ККД розкладання води може бути досягнутий у системах, де температура електронів недостатня для інтенсивного збудження електронних станів і основний енерговнесок розряду зосереджується на підвищенні коливальних ступенів свободи молекул води та на дисоціативному прилипанні електронів до молекул води. Відносний внесок цих двох процесів стає однаковим при температурі електронів, що відповідає рівнянню

$$T_e \approx \varepsilon_a \ln^{-1}[(k_a^{\text{макс}} / k_{ev})(\varepsilon_a / \hbar\omega)], \tag{3.1}$$

де $\varepsilon_a \approx 6$ еВ – енергія, відповідна резонансному максимуму перетину дисоціативного прилипання; $k_a^{\text{макс}} \approx 10^{-9}$ см^3·с$^{-1}$ – відповідна цій енергії константа швидкості процесу; k_{ev} – константа швидкості коливального збудження молекул води, яка при $T_e = 1 \div 3$ еВ складає близько 10^{-9} см^3·с$^{-1}$; $\hbar\omega \approx 0{,}2$ еВ – характерний коливальний квант молекули води. За цих значень параметрів $T_e \approx 1{,}7$ еВ можна вважати, що основний

енерговнесок розряду зосереджено в процесах, які забезпечують збільшення рівнів коливальних ступенів свободи молекул води.

Процес розкладання здійснюється за стадіями, які є наслідком сукупності процесів, що включають коливальне збудження молекул води та заселення їх високозбуджених станів, що утворились в процесі коливальної релаксації а, також, реакцій за участю активованих молекул, які позначено зірочкою (3.2). Ініціювання реакції відбувається згідно наступної послідовності процесів

$$H_2O^* + H_2O \rightarrow H + OH + H_2O, \qquad (3.2)$$

швидкість яких розраховується за рівнянням

$$\upsilon_0 = k_0[H_2O]^2 \exp\left(-\frac{D(H_2O)}{T_\upsilon}\right),$$

де $k_0 \approx 3\cdot10^{-10}$ см$^3\cdot$с$^{-1}$ – константа зіткнень; $(H_2O) \approx 5$ еВ – енергія дисоціації молекули води ; T_υ – коливальна температура молекул води.

Альтернативним каналом ініціювання процесу розкладання води є дисоціативне прилипання електронів

$$e + H_2O \rightarrow H^- + OH.$$

Однак за умови

$$\frac{k_a}{k_0}\frac{n_e}{H_2O}\exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{T_e} + \frac{D(H_2O)}{T_\upsilon}\right] << 1,$$

що зазвичай виконується він поступається швидкості процесу (3.2).

Утворення радикалів Н і ОН в реакції (3.2) призводить до ланцюгового процесу за участю коливально-збуджених молекул:

$$H + H_2O^* \rightarrow H_2 + OH; \tag{3.3}$$
$$OH + H_2O^* \rightarrow H + H_2O_2. \tag{3.4}$$

Обрив ланцюга зумовлюється переважно тричастковою рекомбінацією

$$H + OH + H_2O \rightarrow H_2O + H_2O.$$

Паралельний канал продовження ланцюга

$$OH + H_2O^* \rightarrow H_2 + HO_2,$$
$$H_2O + H_2O^* \rightarrow H_2O_2 + OH$$

за кінетикою поступається реакціям (3.3), (3.4) і через більш високий активаційний бар'єр лімітує процес утворення водню. ККД плазмохімічного процесу розкладання води обмежується втратами енергії розряду на непродуктивні канали збудження і дисоціативне прилипання, що визначають енергетичну ефективність коливального збудження молекул води електронним ударом η_{ex}, а також втратами, що зумовлені хімічними процесами, зокрема негативним внеском явищ, пов’язаних з обривом ланцюгових реакцій, тепловими втратами процесів (3.3), (3.4) і побічними реакціями, які у сукупності визначають внесок хімічної складової в енергетичну ефективність процесу $\eta_{хім}$. Нарешті, до цього слід додати втрати енергії у процесах коливальної релаксації, що визначають «релаксаційну» ефективність $\eta_{\upsilon T}$. Разом з тим слід врахувати те, що висока концентрація радикалів OH і можливість їх участі в зворотній реакції ускладнює утворення водню. Енергетична ефективність ланцюгового процесу за умови виконання вимог до рівня температури, необхідного для придушення зворотних реакцій водню з активними радикалами, залежить від довжини ланцюга і при $\upsilon = 10^2$ становить $\eta_{хім} \approx 85$ %. При відсутності ланцюгової реакції ($\upsilon = 1$) $\eta_{хім}$ не перевищує 50 %.

Втрати енергії у процесі коливальної релаксації мають

місце як в активній, так і в пасивній ($n_e = 0$) зонах розряду. Цей канал втрат може виявитися найбільш значущим при неточному підборі параметрів розряду через аномально високе значення константи коливальної релаксації молекул води $k_{\upsilon T} = 10^{-12}$ см^3·с$^{-1}$ у широкому діапазоні температур. Коливальною релаксацією в активній зоні розряду можна знехтувати тільки при виконанні досить жорсткої умови для ступеня іонізації

$$\frac{n_e}{[H_2O]} > \frac{k_{\upsilon T}}{k_{e\upsilon}} \approx 10^{-4} \div 10^{-3}. \qquad (3.5)$$

Дотримання умови (3.5) дозволяє збільшити коливальну температуру T_υ до значення, яке вище значення $T_{\upsilon,\text{хв}}$, при якому швидкість ланцюгового процесу розкладання $V_R = V_{0\upsilon}$ досягає швидкості коливальної релаксації. Мінімальна коливальна температура, яка достатня для ефективного розкладання води, становить близько 0,3 еВ, а за відсутності ланцюгового процесу $T_{\upsilon\,\text{хв}} = 0{,}5$ еВ.

Релаксаційні втрати в пасивній зоні розряду пов'язані із залишковою кількістю коливально-збуджених молекул:

$$\eta_{\upsilon T} = \frac{E_\upsilon - T_{\upsilon\,\text{м.я.}}}{E_\upsilon},$$

де E_υ – повний енерговнесок у розрахунку на одну молекулу води.

Очевидь, що $\eta_{\upsilon T}$ підвищується зі збільшенням E_υ. Зростання E_υ обмежується зверху розігрівом суміші $H_2O - O_2 - H_2$ до температури займання $T_{0\text{макс}}$, яка визначається співвідношенням

$$E_{\upsilon\,\text{макс}} = 4T_{0\text{макс}}/(1-\eta) \approx 1{,}2 \text{ эВ}.$$

За таких T_0, різко збільшується внесок зворотної реакції водню з радикалами OH, що зменшує нижній енергетичний

бар'єр і обмежує доцільність підвищення щільності енергії розряду. Максимальне значення η_{vT} досягається при $E_v \leq 1{,}2$ еВ і становить 70–75 %. ·

Повний ККД процесу розкладання води при наявності ланцюгового механізму ($v \approx 10^2$) досягає 50–60 %, а за відсутності ланцюгового механізму ($v = 1$) –лише близько 14 % [1].

Механізм дисоціативного прилипання запускається при температурах, що перевищують значення T_e відповідно рівнянню (3.1). У кожному акті дисоціативного прилипання електрон гине, народжуючи негативний іон. У розряді на утворення однієї електрон-іонної пари з урахуванням електронного збудження молекул води витрачається енергія $W_{H_2O} \approx 30$ еВ, яка значно перевищує енергію дисоціації $D_{H_2O} \approx 5$ еВ. Звідси випливає, що технологія плазмохімічної реакції, яка відбувається за механізмом дисоціативного прилипання, стає енергетично ефективною тільки тоді, коли кожен утворений у плазмі електрон має можливість багаторазово брати участь у процесі дисоціативного прилипання. Багаторазове використання електрона стає можливим завдяки високій швидкості ($k_D \approx 10^{-6}$ см^3·с$^{-1}$) руйнування негативного іона H^- електронним ударом. При цьому виникає ланцюговий процес

$$e + H_2O \rightarrow H^- + OH,$$
$$e + H^- \rightarrow H + e + e.$$

Обрив ланцюга відбувається завдяки швидким процесам іон-іонної рекомбінації

$$H^- + (H_2O)^+ \rightarrow H_2 + OH,$$

константа швидкості яких при $[H_2O] = 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ досягає $k_r^{ii} \approx 10^{-7}$ см$^3 \cdot$ с$^{-1}$. Перебіг іон-молекулярної реакції

$$H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$$

характеризується константою швидкості $k_{i0} \approx 10^{-9}$ см^3·с$^{-1}$ і призводить до того, що складає

$$\upsilon_a \approx \frac{k_D + k_r^{ii} + k^{i0}[H_2O]n_e}{k_{ri}^{ii} + k^{i0}[H_2O]n_e}.$$

Реакція розкладання води шляхом дисоціативного прилипання відбувається за умови обмеження ступеня іонізації значенням

$$\frac{n_e}{[H_2O]} > \frac{k^{i0}}{k_D} \approx 10^{-3} \div 10^{-4}. \qquad (3.6)$$

При виконанні умови (3.6) отримаємо, що для наведених параметрів довжина ланцюга дисоціативного прилипання $\upsilon_a = 10$. Коефіцієнт корисної дії процесу η залежить від довжини ланцюга і при T_e =3 еВ і $\upsilon_a = 10$ він становить близько 50 %, а за відсутності ланцюгового процесу не перевищує 15 %. Таким чином, важливою складовою цієї технології є забезпечення умов, що сприяють реалізації ланцюгового механізму реакцій.

Останнім часом спостерігається тенденція до розширення сфери застосування плазмохімічної технології для виробництва вторинних енергоносіїв, серед яких особливу роль відіграє водень. Вважаємо за доцільне ще раз підкреслити, що унікальність водню полягає в тому, що продуктом його окислювання є вода, яка, у свою чергу, необхідна для життєдіяльності й разом із тим може бути сировиною для одержання водню.

Важливу роль у вирішенні проблеми з розробки економічно доцільних шляхів отримання водню відіграють плазмохімічні технології із застосуванням електроенергії для забезпечення

термодинамічних умов, що сприяють хімічним перетворенням при використанні не тільки води, а й інших водневовмісних сполук. Для досягнення цієї мети було здійснено системний пошук найбільш ефективних технологій одержання водню з доступної і дешевої сировини для його великомасштабного виробництва [2]. Важливим підсумком проведених досліджень слід відзначити практичну реалізацію в зоні розряду високого ступеня нерівноважності плазми, що дозволяє ефективно керувати кінетикою плазмохімічних реакцій і значно підвищити енергетичний ККД у порівнянні з традиційними термохімічними методами одержання водню. Отримані результати було використано при проведенні досліджень плазмохімічних процесів прямого розкладання води у НВЧ-розряді [3]. Основною перевагою процесу розкладання води в нерівноважній плазмі НВЧ-розряда є його одностадійність. Було продемонстровано, що при одностадійному плазмохімічному процесі розкладання води він за питомою продуктивністю перевершує в 3–4 рази показники, які відповідають альтернативним електрохімічним і термоелектрохімічним методам. Крім того, важливою складовою розробок у цьому напрямку є доробки з відпрацювання технічних рішень щодо конструктивного виконання плазмохімічних реакторів придатних для практичного втілення.

З метою зменшення витрати електроенергії при виробництві водню доцільно розглянути також варіанти плазмохімічних технологій, в яких до розкладання води залучається хімічна енергія речовин, зокрема вуглецю, який входить до складу вхідних реагентів. З огляду на широку розповсюдженість діоксиду вуглецю, який утворюється при використанні вуглеводневих палив в промислових енерготехнологічних процесах, одним з найбільш перспективних шляхів отримання водню є технології з його залученням для реалізації двохстадійного плазмохімічного циклу. За цією технологією на першій стадії вуглекислий газ розкладається в нерівноважній плазмі ВЧ- чи НВЧ-розрядів [2, 3] з отриманням

радикалів CO, які у подальшому взаємодіють на другій стадії з водяною парою, в результаті чого утворюються молекулярний водень і діоксид вуглецю. Енергетичний ККД цього двохстадійного процесу дорівнює 0,65 – 0,7.

Спираючись на матеріали опублікованих робіт, можна стверджувати, що наразі набули активного розвитку кілька напрямків використання нерівноважної плазми при розробці нових енергоефективних технологій, а це свідчить про перспективність такого підходу до отримання водню. Зокрема, використання ВЧ-розряду замість НВЧ доцільно, перш за все, з економічних міркувань. Разом з тим при генерації нерівноважної плазми у ВЧ-розряді стикаються з труднощами, пов'язаними з наявністю електродів, які контактують із плазмою, що ускладнює застосування цього способу для плазмохімічної переробки хімічно активних речовин. Бажання позбутися електродів у зоні плазмохімічних реакцій привернуло увагу спеціалістів до бар'єрного розряду високого тиску, при здійсненні якого використовуються конструкції реакторів, в яких один чи обидва електроди відділені від плазми електроізолюючим шаром інертного термостійкого матеріалу. Таке технічне рішення «знімає» проблему руйнування електродів під дією хімічно активної плазми.

Разом із тим слід зауважити, що існує низка факторів, які зумовлюють виникнення суттєвих труднощів при практичному застосуванні плазмохімічної технології на базі бар'єрного розряду. Головним чинником, від якого залежить ефективність і продуктивність плазмохімічного реактора, є питома потужність, яка може бути підведена до електродів для стимуляції електричного розряду. Крім того, важливою складовою проблеми створення обладнання для плазмохімічних технологій є пошук ефективних діелектричних матеріалів та оптимізація конструкції і режимів роботи плазмохімічного реактора з метою пошуку таких співвідношень геометричних розмірів електродної системи і параметрів напруженості електричного поля E/N, які дозволять вкласти якомога більшу потужність в

реакційну зону.

Для оптимізації геометрії електродної системи реактора необхідно, перш за все, визначити вплив таких геометричних параметрів, як радіус кривизни вістрійного електроду, відстань між ним і плоским електродом, відстань між самими вістрійними електродами та ін. Тому для розробки рекомендацій доцільно встановити залежності електродинамічних параметрів безбар'єрного газового розряду у вуглеводневовмісних газових сумішах від перерахування геометричних характеристик електродної системи [4, 5].

З метою дослідження параметрів генерації водню методом конверсії вуглеводневовмісних сполук було розроблено експериментальний стенд і макетні зразки плазмохімічних реакторів для вивчення кінетики плазмохімічних реакцій в умовах низькотемпературної плазми, що утворюється у безбар'єрному стримерному газовому розряді.

Так, при дослідженні залежності електродинамічних параметрів безбар'єрного розряду від геометричних факторів було використано експериментальній стенд, створений для дослідження конверсії вуглеводневих сполук при підвищеному тиску і визначення кінетики плазмохімічних реакцій, ініційованих безбар'єрним розрядом у газовому середовищі.

Напруга до розрядного проміжку подавалася від стабілізованого високовольтного джерела постійної напруги 0,5–20 кВ і вимірювалася кіловольтметром. Середній струм розряду контролювався мікроамперметром. Відбір проби продуктів плазмохімічних реакцій здійснювався через буферний об'єм. Принципову схему установки наведено на рис. 3.1.

Використовувалося високовольтне імпульсне джерело живлення, яке забезпечивало формувати імпульси субмікросекундної тривалості (від 800 до 2200 нс) з частотою повторення імпульсів від 1 до 15 кГц та амплітудою до 15 кВ. Тривалість зростання переднього фронту імпульсу варіювалась від 500 до 1500 нс.

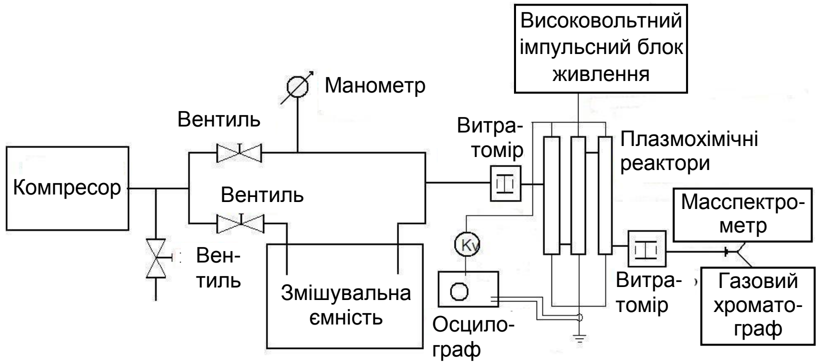


Рис. 3.1. Принципова схема плазмохімічної установки з бар’єрним електричним розрядом

Аналіз компонентного складу газових сумішей як на вході до плазмохімічного реактора, так і після проходження газового потоку через зону газового розряду дозволяв контролювати продукти плазмохімічних реакцій і визначити оптимальні умови для конверсії водневовмісних газових сумішей залежно від їх хімічного складу.

Для з'ясування ступеня впливу режимних параметрів на кінетику плазмохімічних реакцій у вуглеводневовміщуючих сумішах в умовах бар’єрного стримерного розряду із досить неоднорідним електричним полем проведено комплексне дослідження кінетики плазмохімічних реакцій при конверсії вуглеводневих газових сумішей у діапазоні робочих тисків від 0,01 до 0,3 МПа.

Для дослідження різних варіантів виконання розрядного об’єму була передбачена можливість зміни конструктивного виконання плазмохімічних реакторів. Конструкція першого варіанта плазмохімічного реактора включала три послідовно з'єднаних плазмохімічних камери коаксіального типу із центральним електродом у вигляді набору зіркоподібних елементів. В процесі досліджень змінювалась кількість зіркоподібних електродів (до 100 шт.), з зазором між ними у 3–

10 мм і трубчастим електродом (4–7 мм). В іншій версії плазмохімічного реактора застосовувалась система електродів типу вістрій-площина, яка нараховувала 20 вістрійних електродів, розташованих на відстані 1–15 мм від поверхні плоского електроду.

Розрядна камера плазмохімічного реактора дозволяла працювати при тисках газу до 5 атм. Показником стійкого горіння розряду був стабільний квазіперіодичний режим електричних імпульсів, що осцилографувався зі струмового шунта у розрядному ланцюзі. Система діагностування продуктів плазмохімічних реакцій включала мас-спектрометричну установку й газовий хроматограф. Мас-спектрометрична установка створена на базі мас-спектрометра МХ 7303, що забезпечувала ідентифікацію компонентного складу продуктів реакції. Газовий хроматограф було оснащено як полум'яно-іонізаційним детектором для визначення кількісного складу вуглевмісних компонентів газової суміші на виході з плазмохімічного реактора, так і термокондуктивним детектором, що надавав змогу досліджувати склад оксидів у газовій суміші. Поєднання методів газової хроматографії і мас-спектрометрії дозволило з високою точністю ідентифікувати склад продуктів плазмохімічних реакцій, що утворюються у газовій суміші [6–7]. Дослідження динаміки зміни складу продуктів плазмохімічних реакцій від режиму горіння розряду, питомої потужності розряду, геометрії електродів, тиску газу у реакторі, температури газової суміші, тощо проводилося із метою пошуку оптимальних режимів конверсії вуглевовмісних сполук.

Нерівноважна плазма, яка генерується у плазмохімічних реакторах, з точки зору енергоефективності процесу є найбільш привабливою для конверсії вуглеводневовмісних газових сумішей. Проте запалювання газового розряду в таких сумішах є достатньо складною процедурою, оскільки вони є потенційно вибухонебезпечними. Тому для безпечного, надійного запалювання електричного розряду у вуглеводневовмісних газових сумішах необхідно передбачити керування режимом горіння

розряду за наявності кисневмісних газових домішок, зокрема, враховувати вплив електронегативних іонів на електродинамічні характеристики розряду [8–10].

На рис. 3.2 для прикладу наведено вольт-амперні характеристики (ВАХ) розряду за різних тисків газу у розрядній камері при позитивній полярності на вістрії електроду. На ВАХ виділені характерні області, що відповідають різним режимам горіння розряду. Пунктирними лініями позначені ділянки ВАХ на нестаціонарній стадії проходження струму розряду, яка характеризується наявністю незамикаючих розрядний проміжок стримерів, безперервними – ділянки, що відповідають стадії розряду зі стримерами, які замикають розрядний проміжок.

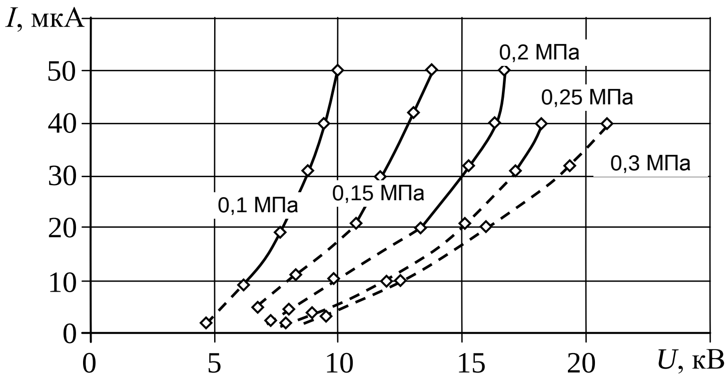


Рис. 3.2. Характеристики розряду в системі електродів голка-площина *d* = 10 мм з позитивним потенціалом на вістрії при тисках в діапазоні 0,1–0,3 МПа,

Наведені дані дозволяють визначити, що зони існування розряду зі стримерами, які замикають розрядний проміжок (найбільш цікавий з точки зору плазмохімії режим горіння розряду), зміщуються у бік діапазону більш високих значень напруги, що прикладається до розрядного проміжку при підвищенні тиску газу у розрядній камері.

Також встановлено, що за різних тисків газу замикання

стримером розрядного проміжку відбувається при практично однакових значеннях середньої приведеної напруги електричного поля

$$(E/P)_{ср}=U/(d\cdot P),$$

де d – міжелектродна відстань; P – тиск газу; U – напруга на розрядному проміжку; E – напруга електричного поля [11].

На рис. 3.3 наведено фотографії режиму горіння електричного розряду з величиною середнього струму 2 мкА при різних тисках, в якому спостерігається не замикаючий характер розповсюдження стримерів в міжелектродному просторі.

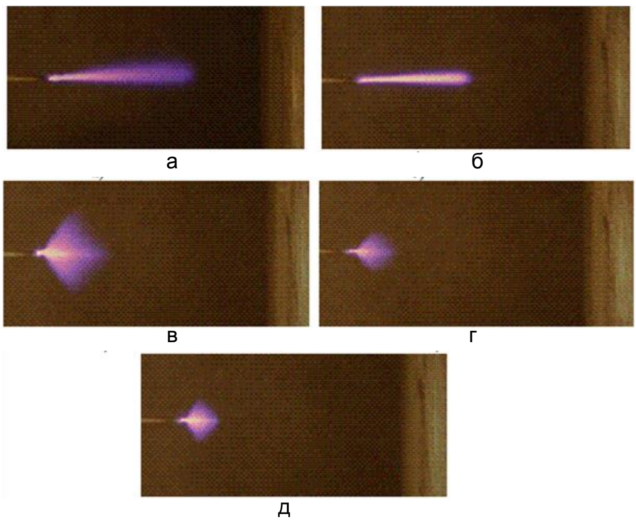


Рис. 3.3. Фотографії розряду позитивної полярності в газовій камері: а – U = 4,7 кВ, P = 0,1 МПа, з періодом проходження імпульсів T = 175 мкс,
б – U = 6,8 кВ, P = 0,15 МПа, T = 50 мкс,
в – U = 7,3 кВ, P = 0,2 МПа, T = 60 мкс,
г – U = 7,5 кВ, P = 0,25 МПа, T = 65 мкс,
д – U = 7,9 кВ, P = 0,3 МПа, T = 40 мкс

Візуалізація процесу свідчить, що зі зростанням тиску газу у розрядній камері подовжні розміри області випромінювання розряду значно скорочуються, випромінювання зосереджується поблизу вістрійного електрода і істотно змінюється його форма. З аналізу осцилограм встановлено, що тривалість імпульсу струму і період повторення імпульсів скорочуються зі збільшенням тиску від 0,1 до 0,3 МПа. Слід зазначити, що при тиску газу $P > 0{,}2$ МПа і струмі розряду >10 мкА форма області випромінювання зі зростанням розрядного струму концентрується у приосьовій області. Разом з тим розмір області випромінювання уздовж вісі зростає зі зростанням розрядного струму. На рис. 3.4 приведені фотографії розряду позитивної полярності з експозицією 1 хв для різних тисків при середньому струмі розряду 10 мкА.

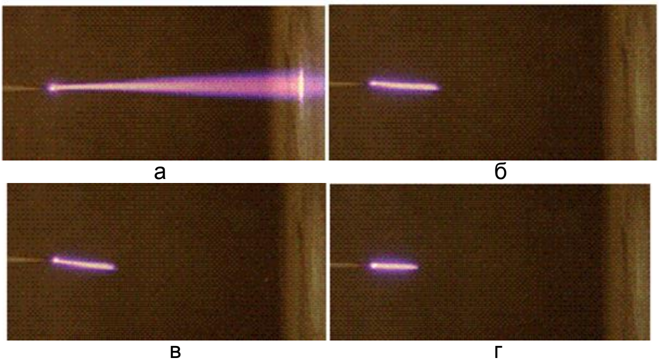


Рис. 3.4. Фотографії розряду з позитивною полярністю на вістрії електроду (міжелектродна відстань 10 мм), розрядний струм 10 мкА:
а – U = 6,18 кВ, P = 0,1 МПа, б – U = 9,75 кВ, P = 0,2 МПа,
в – U = 11,9 кВ, P = 0,15 МПа, г – U = 12,45 кВ, P = 0,2 МПа

Як і слід було очікувати при атмосферному тиску було зафіксовано стримери, що замикають розрядний проміжок, тоді як при підвищених тисках газу в розрядному проміжку існують тільки незамикаючі стримери. За більш високих значень

середнього струму розряду при всіх значеннях тиску газу спостерігаються стримери, які повністю замикають міжелектродний простір, що є важливим для збільшення зони впливу електричного розряду на газову середовище в реакційній камері.

На рис. 3.5 представлено фотографії, які було зроблено з експозицією 30 с, для середнього струму розряду 32 мкА при міжелектродній відстані 10 мм.

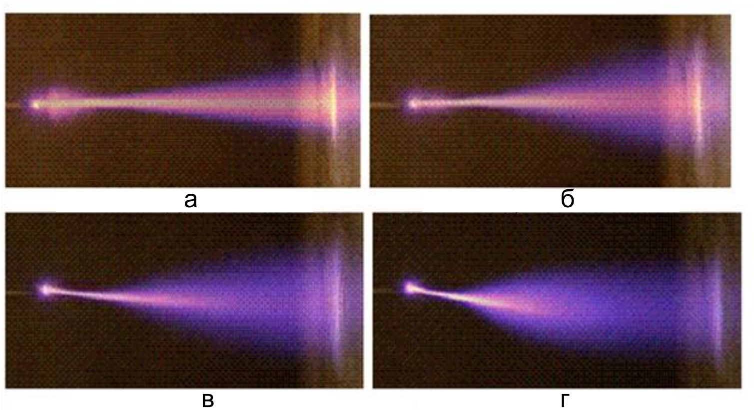


Рис. 3.5. Візуалізація зони розряду при різних тисках:
а – *U* = 8,75 кВ, *P* = 0,1 МПа, б– *U* = 11,7 кВ, *P* = 0,15 МПа,
в– *U* = 15,2 кВ, *P* = 0,2 МПа, г– *U* = 17,2 кВ, *P* = 0,25 МПа

Виходячи з результатів, наведених на рис. 3.5, можна зробити висновок, що з підвищенням тиску газу розряд переходить у стримерно-дифузійний режим горіння. Починаючи приблизно з середини міжелектродного розрядного проміжку й до поверхні анода відбувається розширення зони випромінювання розряду. З огляду на те, що випромінювання має дифузійний характер, можна припустити, що це зумовлено значним внеском іонної складової у повний струм розряду.

Важливою характеристикою розряду, що безпосередньо пов'язана з напруженістю електричного поля, є швидкість руху

стримера у розрядному проміжку. На рис.3.6 продемонстровано залежність середньої швидкості поширення стримера від величини середньої наведеної напруги електричного поля *E*/*P* для конструкції з міжелектродною відстанню 10 мм.

Середня швидкість поширення стримера визначалася як відношення подовжньої довжини стримера до часу його поширення в розрядному проміжку. Час визначався з осцилограм струмових імпульсів. Довжина замикаючих розрядний проміжок стримерів прирівнювалася до довжини розрядного проміжку, а лінійний розмір незамикаючих стримерів знаходилася шляхом аналізу фотографій розряду.

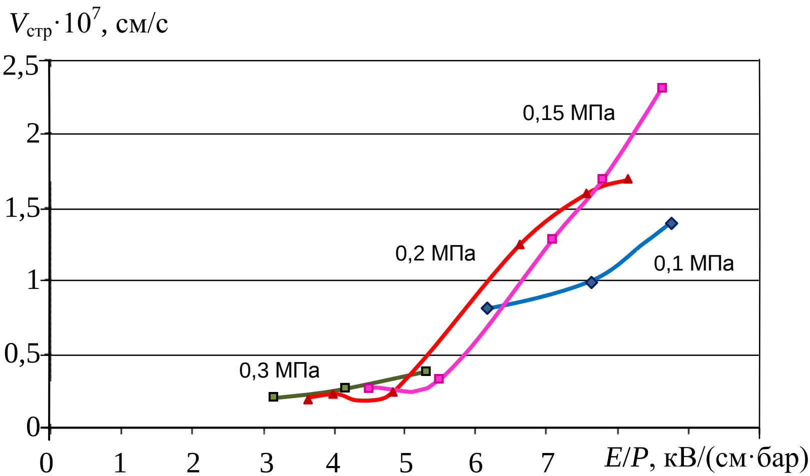


Рис. 3.6. Залежність середньої швидкості розповсюдження стримера від напруженості електричного поля за різних тисків

Таким чином, отримані дані щодо електродинамічних характеристик розряду і динаміки поширення стримера у розрядному проміжку дозволяють визначити умови надійного запалювання розряду у вуглеводневовмісних газових сумішах шляхом вибору електричних параметрів залежно від тиску та розмірів розрядної камери.

На основі результатів досліджень встановлено особливості формування та розвитку високочастотного бар'єрного розряду, який є результатом виникнення термодинамічної нерівноважності і є за своїм механізмом динамічним ефектом. Будь-який розряд у своєму розвитку проходить ряд стадій, що пов'язані з лімітованою швидкістю передачі енергії від електричного розряду до молекул, атомів і іонів газового середовища. Звідси й кінцева швидкість проходження різних станів плазми, яка змінюється в міру розвитку розряду. Якщо розвиток розряду зупиняти на проміжній стадії, а потім відновлювати процес, то усереднені характеристики плазми будуть принципово іншими у порівнянні з параметрами стаціонарних розрядів – більш придатними для практичного застосування.

Експерименти підтвердили, що переривання процесу розряду необхідно робити досить швидко за механізмом, що забезпечує деіонізацію простору розряду. Встановлено, що це досягається шляхом вибору частотних і амплітудних параметрів імпульсів збудження розряду та обов'язкової зміни їх полюсів, а також введення реактивних обмежувачів струму. Розроблений спосіб динамічної стабілізації стану плазми надає додаткові переваги в порівнянні з іншими способами одержання плазми з необхідними характеристиками, а саме з'являється можливість регулювати потужність від рівнів, характерних для жевріючих розрядів, і до значень, характерних для дугового розряду. Це відкриває нові перспективи використання плазмохімічних систем, які характеризуються довговічністю, більшим діапазоном робочих тисків та температур, здатністю працювати в різноманітних середовищах з високою питомою потужністю, що зумовлює їх високу продуктивність.

Примітно, що при проведенні плазмохімічної реакції процес проходить за невисоких середньомасових температур, тому що активності компонентів зі збудженими електронними оболонками достатня для досягнення бажаного ефекту. У цьому випадку сумарні витрати енергії на проведення реакції можуть

бути в кілька разів нижчі, ніж у термічних або каталітичних процесах.

До того ж, ця технологія забезпечує одержання продуктів конверсії під певним тиском, причому підйом тиску здійснюється за рахунок збільшення об'єму внаслідок фазового перетворення рідких компонентів у газоподібну фазу. В цьому випадку зникає необхідність використання енерговитратних компресорних систем. Завдяки розробленій методиці створення динамічно стабілізованих нерівноважних властивостей плазми забезпечується перебіг реакції при тиску 4–5 МПа. Як відмічалось вище у розглянутій технології для одержання водню залучається частина хімічної енергії, яка втримується в оброблюваних компонентах, а електричний вплив відіграє не тільки енергетичну, а й активаційну функцію.

Фізичними передумовами, які дозволяють будувати плазмохімічні системи високого тиску з прийнятним ККД, є процеси утворення високочастотної плазми в локально обмежених областях. Відмова від використання плазми об'ємного НВЧ-розряду, який має подібні термодинамічні властивості, продиктована, в першу чергу, більшою вартістю НВЧ-енергії порівняно із ВЧ-енергією, для одержання якої сьогодні можуть застосовуватися високоекономічні потужні напівпровідникові пристрої. У той же час, оперуючи параметрами електричного розряду, можна одержувати термодинамічно нерівноважну плазму при досить високих тисках, недосяжних для НВЧ-розрядів. Додаткові переваги забезпечують можливість введення розряду у високоомний режим, що дозволяє майже виключити ерозію електродів у відновлювальній атмосфері, яка містить водень, а при роботі з агресивними компонентами користуватися оксидними, хлоридними, сульфідними та іншими хімічно стійкими напівпровідниковими або іонно-провідниковими системами для створення електродних систем.

Отже, ще раз підкреслимо, що увага до нерівноважних плазмохімічних процесів, стимульованих коливальним

порушенням основного електронного стану реагентів, зумовлюється можливістю досягнення в них найбільш високої енергетичної ефективності ендоенергетичних реакцій. Високий ККД нерівноважних процесів є наслідком селективності, тобто локалізації енергії, вкладеної в розряд, лише на одному виділеному каналі реакцій.

3.1.1. Моделювання термодинамічних процесів в плазмохімічних реакторах в умовах бар'єрного електричного розряду

Розробка та оптимізація плазмохімічних реакторів для одержання водню з вуглеводневих сполук вимагає побудови адекватної математичної моделі, що адекватно відтворює електродинамічні й кінетичні процеси, які відбуваються при запалюванні й горінні електричних розрядів. Для моделювання плазмохімічних реакторів використовуються кінетичні [12–16], гідродинамічні [17, 18], гібридні й глобальні моделі [19–20].

Для гідродинамічної моделі, яка являє собою систему рівнянь, що включає гідродинамічні рівняння безперервності в дрейфово-дифузійному наближенні з ненульовими правими частинами, які пов'язані з процесами народження й загибелі заряджених частинок в об'ємі розряду та рівняння для переносу електронної температури включно з рівнянням Пуассона для обчислення самоузгоджених електричних полів. Вхідними даними для розрахунків є транспортні коефіцієнти (дрейф, дифузія). Для їх визначення потрібно розв'язати рівняння Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{e}{m} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{v}} f = C[f],$$

де $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ – функція розподілу електронів у фазовому просторі $\{\vec{r}, \vec{v}\}$; $\vec{E}$ – електричне поле; $\vec{r}$ – просторова

координата; $\vec{V}$ – швидкість; e – заряд електрона; $C[f]$ – інтеграл зіткнень; m – маса.

У цьому разі доцільно використати метод розв'язання вказаного рівняння у двочленному наближенні для газів і їх сумішей, в яких відомі перетини захоплення електронів. Застосування розкладання по поліномах Лежандра до другого члена забезпечує достатню точність для використання в інженерних розрахунках

$$f(v,\theta,z,t) = f_o(v,z,t) + f_1(v,z,t)\cdot\cos(\theta)$$

де $f_o(v,z,t)$ – ізотропна частина функції розподілу f; $f_1(v,z,t)$ – анізотропне збурювання; θ – показник траєкторії, що визначається відносно напрямку поля.

Плазмохімічні реакції в умовах нерівноважних газових розрядів являють собою складний комплекс багатопараметричних фізико-хімічних процесів, для успішного аналізу яких необхідно побудувати якомога більш точну математичну модель. Існує три підходи до числового моделювання плазмохімічних реакторів: кінетичний, за якого чисельно розв'язуються рівняння Больцмана або прямо, або з використанням методу макрочастинок з урахуванням зіткнень за методом Монте-Карло [12–16, 21–25]; гідродинамічний підхід, за якого чисельно розв'язуються рівняння для декількох перших моментів рівняння Больцмана [13, 17, 18], і гібридні методи, коли одні компоненти системи описуються за допомогою кінетичних, а інші – гідродинамічних моделей [19, 20, 21, 26]. Вибір моделі для числового моделювання плазмохімічного реактора залежить від довжини вільного пробігу мікро- та макрочастинок. Зокрема гідродинамічний опис вимагає, щоб характерний масштаб неоднорідності значно перевищував довжину вільного пробігу частинок.

Гібридні моделі широко застосовуються при моделюванні різних типів плазмових реакторів, таких, наприклад, як

індуктивні й ємнісні джерела плазми, плазмові джерела світла, включаючи джерела світла високого тиску [13, 17–21, 26]. Для числового моделювання розрядів при тисках порядку атмосферного на сьогодні використовуються гідродинамічні й гібридні моделі, за винятком невеликої кількості робіт, де був застосований метод макрочастинок разом із методом Монте-Карло для числового моделювання лавино-стримерного переходу [27], різних кінетичних явищ у плазмових панелях [28–30] і у ВЧ-розрядах атмосферного тиску [31].

Система рівнянь включає гідродинамічні рівняння безперервності в дрейфово-дифузійному наближенні з ненульовими правими частинами, які відображають народження й загибель заряджених частинок в об'ємі, рівняння для переносу електронної температури й рівняння Пуассона для обчислення самоузгоджених електричних полів. Праві частини рівнянь безперервності, що відповідальні за народження й загибель частинок, можуть задаватися або як функції електронної температури, або як функції локального поля, які, у свою чергу, виходять із розв'язання рівняння Больцмана [32, 33]. Слід додати, що для ряду газів і сумішей газів існують апроксимаційні рівняння для частот іонізації, рекомбінації, прилипання тощо [34–36].

Для опису плазми використовувалися перші три моменти рівняння Больцманна, тобто рівняння безперервності, рівняння для переносу імпульсу в дрейфово-дифузійному наближенні й рівняння для електронної температури. Система може бути замкнена, якщо припустити, що рухливість заряджених частинок, коефіцієнти їх дифузії, частоти іонізації, рекомбінації і прилипання залежать тільки від характеристик локального наведеного електричного поля. Інший підхід полягає в припущенні, що коефіцієнти залежать від середньої енергії електронів – електронної температури. У першому випадку коефіцієнти обчислюються за допомогою розв'язання рівняння Больцмана [32, 33], або включаються в модель у вигляді апроксимаційних аналітичних рівнянь [34, 35]. У другому – має

бути розв'язане рівняння для переносу електронної температури.

Таким чином, інтегрована модель складається із системи рівнянь безперервності для електронів і іонів у дрейфово-дифузійному наближенні, рівняння Пуассона й рівняння для електронної температури:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial n_m}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{\Gamma}_m = S_m - L_m\,, \\
&\nabla \cdot \left(\varepsilon_0 \varepsilon \nabla V\right) = -\sum_m q_m n_m\,, \\
&\vec{\Gamma}_m = -D_m \nabla n_m + \mathrm{sgn}(q_m) n_m \mu_m \vec{E}\,, \\
&\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{3}{2} n_e k T_e\right) + \nabla \cdot \vec{q}_e = -e\vec{\Gamma}_e \cdot \vec{E} - P_{coll} - \alpha\left(\frac{3}{2} n_e n_p k T_e\right),
\end{aligned}\right\} \tag{3.7}$$

де n_m – щільність частинок сорту m; q_m – заряд частинок сорту m; D_m, μ_m – коефіцієнт дифузії й рухливість частинок сорту m відповідно; $\vec{E} = -\nabla V$; S_m – джерело частинок сорту m , які утворюються за рахунок ударної іонізації, фотоіонізації тощо; L_m – втрати частинок завдяки рекомбінації і прилипання; α – коефіцієнт рекомбінації; k, e, ε_0 – постійна Больцмана, заряд електрона, діелектрична проникність вакууму; P_{coll} – втрати енергії через зіткнення електронів з нейтральним компонентом.

Якщо обмежитися наближенням відносно локалізації поля, то праві частини рівнянь у системі (3.7), а також коефіцієнти дифузії й рухливості частинок задаються у вигляді апроксимаційних рівнянь як функції $\vec{E}(\vec{x},t)/n_N$ [34–37].

Іонізаційні зіткнення електронів із нейтральними компонентами розраховуються згідно з рівнянню

$$R_{iz} = K_{iz} n_N n_e\,,$$

де n_N – щільність нейтральних компонентів в іонізаційній зоні,

$$K_{iz}(T_e) = \sigma_{iz}\overline{\nu_e}\exp(-\frac{\varepsilon_{iz}}{kT_e}),$$

де σ_{iz} – константа; $\overline{v_e} = (8kT_e / \pi m_e)^{\frac{1}{2}}$; ε_{iz} – енергія іонізації.

Враховуючи, що електрони втрачають енергію при іонізації та збудженні резонансних і метастабільних рівнів, отримаємо

$$P_{coll} = n_e n_N \sum_j K_j \varepsilon_j .$$

Втрати енергії при пружних зіткненнях обчислюються відповідно до рівняння

$$K_{el}(T_e) = \sigma_{elas} v_e, \quad \varepsilon_{el} = \frac{2m_e}{m_n} kT_e .$$

На рис. 3.7 представлена геометрія розрахункової області й граничні умови, які використовувалися для моделювання, а також система рівнянь, яку записано в безрозмірних змінних.

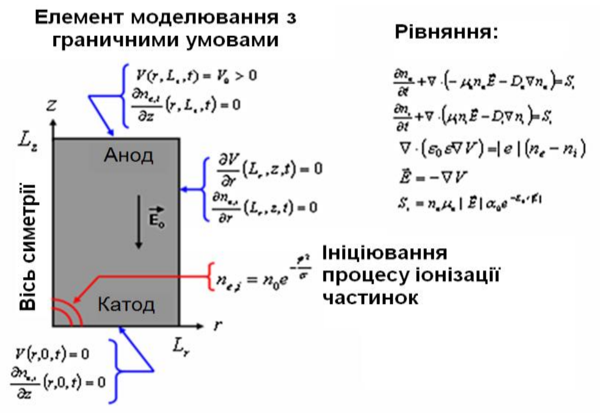


Рис. 3.7. Схема розрахунку для визначення динаміки процесу утворення стрімеру в електророзрядному реакторі

Математичне моделювання дозволяє на стадії розробки плазмохімічного реактора і вибору режимних параметрів його експлуатації обрати найбільш доцільні варіанти його конструктивного виконання. Як ілюстрацію використання означеного підходу до дослідження процесів формування електричних розрядів розглянемо дані, які отримано розрахунковим шляхом. На рис. 3.8 представлено результати розрахунку динаміки розподілу електронної щільності в розрядному проміжку залежно від значень часового параметра *t*.

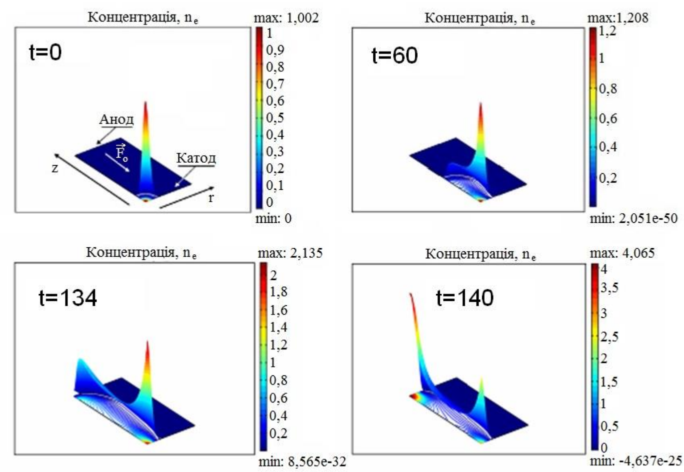


Рис. 3.8. Розподіл щільності електронів у залежності від значень часового параметра

Динаміку розподілу щільності заряду n_e–n_i й напруженості електричного поля можна дослідити шляхом аналізу результатів розрахунків. Отримані дані свідчать, що на початковій стадії процесу відбувається накопичення електронів у голівці стримера, що призводить до вибухоподібного зростання щільності потоку електронів на етапі, коли стример досягає протилежного електрода.

У процесі формування розряду за голівкою стримера напруженість електричного поля значно знижується, тобто

відбувається екранування зовнішнього електричного поля. Важливо відзначити, що область за голівкою стримера залишається майже квазінейтральною під час поширення стримера. Після виходу стримера на протилежний електрод поле в розрядному проміжку відновлюється й знову створюються умови для формування чергового стримера.

Результати експериментальних і розрахунково-теоретичних досліджень доводять, що застосуванням низькотемпературної плазми для активації хімічних процесів, а саме використання безбар'єрного газового розряду для прямого збудження коливальних рівнів молекул, дозволяє ефективно проводити хімічні реакції при знижених температурах без додаткового нагрівання, що істотно підвищує селективність і знижує енерговитрати на проведення хімічних реакцій. Такий підхід особливо актуальний для ланцюгових реакцій, зокрема процесів горіння вуглеводнів. Більш того для такого класу реакцій незначне зниження енергії активації реакції призводить до експоненціального росту швидкості її перебігу. Це дозволяє підпалювати навіть дуже збіднені вуглеводневовмисні газові суміші, що має самостійне прикладне значення для багатьох теплотехнічних систем.

3.1.2. Енергоекологічні аспекти використання плазмохімічних технологій для отримання водню

Розглянемо можливість застосування розглянутої технології для здійснення ендотермічних реакцій, при проведенні яких необхідні витрати енергії від зовнішнього джерела. До подібних типів реакцій належить і конверсія різних вуглеводневовмісних сполук, у результаті чого одержують екологічно чистий енергоносій – водень.

Зупинимося більш детально на практичних енергоекологічних аспектах впровадження плазмохімічних методів, зокрема у харчовій промисловості.

Відомо, що в процесі виробництва маргарину утворюються органічні відходи, утилізація яких становить серйозну

екологічну проблему. У той же час ці відходи можуть бути використані для одержання водню, який є необхідним технологічним компонентом у масложировому виробництві.

Виходячи із сумарних втрат жиру при рафінації й гідрогенізації (до 80 кг на 1 т саломасу) можна констатувати, що кількість утвореного водню в процесі плазмохімічної переробки органічних відходів становитиме 180–200 м^3 на 1 т виробленої продукції. На виробництво 1 т саломасу потрібно до 80 м^3 технічного й до 50 м^3 харчового водню (з урахуванням витрати водню на підготовку каталізатора). Отже, кількість конверсійного водню, що повертається в технологічний цикл, достатня для здійснення процесу гідрогенізації. Підлягає конверсії й червоний саломас (обсягу якого становить 5–15 кг на тонну саломасу), що забезпечить отримання додаткової кількості товарного водню.

Для практичної апробації розробленої технології було розроблено установку, в якій корпус реактора було виготовлено з нержавіючої сталі товщиною стінок 8 мм і об’ємом 1,5 л. Експериментальна установка оснащена манометром ОБМ1-160, підключеним до реакційного об’єму через мембрану. Електродний блок виконано у вигляді ємнісного дільника, виготовленого із двобічного фольгованого фторопласта товщиною 1,5 мм, у якому верхній шар фольги виконував роль загального електрода, а на нижньому шарі фольги, поділеному на 64 елементи (розміром 5х5 мм із діелектричними проміжками між елементами в 2 мм), було розміщено розрядні електроди з нержавіючої фольги, що забезпечувало рівномірність розподілу електричного потенціалу в зоні плазмохімічної реакції. Зазор між розрядними електродами й поверхнею реакційної суміші (сировини) становив 5 мм. Від високовольтного високочастотного джерела живлення (з падаючою вольт-амперною характеристикою) на електроди ємнісного дільника подавалася напруга, що у режимі холостого ходу сягала 30 кВ. Частота струму обиралася, виходячи з резонансних характеристик конструкції, і її значення становило не менш ніж 30 кГц. При

запалюванні розряду напруга на електродах становила 3–7 кВ, а рівень струму не перевищував 1,7 мА. Середнє споживання енергії кожним електродом дорівнювало ~5 Вт.

Для експериментальних досліджень використовувались наступні реагенти: декан (товщиною шару $C_{10}H_{22}$ 1,5 мм на поверхні води шаром 5 мм); водноспиртові розчини (метанол); соап (стоки масложиркомбінату); суспензія здрібненої рослинної сировини (зеленої маси) у воді (табл. 3.1).

Наведені дані свідчать, що продуктивність експериментальної установки становила 200–1000 л водню на годину залежно від виду застосовуваної сировини. Вміст СО у продуктах конверсії не перевищував 0,5–4,5 %.

Варто підкреслити, що витрата електроенергії на одержання 1 м^3 водню запропонованим методом приблизно вдвічі нижча за ту, яка є при використанні електролізного методу.

Таблиця 3.1

Результати досліджень із застосування плазмохімічних методів утилізації жирів зі стічних вод масложирової промисловості

Вид сировини	Маса сировини, г	Об’єм водню, л	Час роботи	Витрата енергії на 1 м^3 водню, кВт·год
Декан ($C_{10}H_{22}$ +H_2O)	150	650	3 год	1,615
Метанол, 65 % розчин	280	336	20 хв	0,345
Соап-стоки масложиркомбінату, 20 % водно-жирова емульсія	200	150	15 хв	1,56
Суспензія рослинної сировини у воді, 25 % за сухим залишком	175	268	18 хв	1,82

Крім того, можливе ефективне використання плазмохімічної технології для очищення ретурного водню, який на виході автоклавів гідрогенізації в масложировому виробництві містить домішки (воду, окис і двоокис вуглецю, низько- і високомолекулярні жирні кислоти, альдегіди, метан і різні важкі вуглеводні), що є сировиною для подальшого одержання водню. При наступному очищенні ретурного газу промиванням водою введення перед скрубером плазмохімічної обробки виключає потрапляння промивних вод і наявність в них органічних залишків. Крім того, повністю виключається утворення на насадці скрубера пробок з жирової маси. Фактично скрубер служить лише для конденсації зайвої води й відмивання водню від вуглекислоти.

Таким чином, проведені теоретичні й експериментальні дослідження показують, що застосування плазмохімічної обробки технологічних стоків, які містять жири, у харчовій промисловості дозволяє сполучити в єдиному процесі ефективність очищення технологічних стічних вод від жирів з високорентабельним процесом одержання водню, що є необхідним технологічним компонентом у масложировому виробництві, а також може використовуватися як високоефективний енергоносій для внутрішньозаводських потреб. Можна стверджувати, що застосування плазмохімічної обробки жировміщуючих стічних вод у харчовій промисловості підвищує довговічність бетонних конструкцій очисних споруд.

3.1.3. Термодинаміка плазмохімічної деструкції метану вентиляційних викидів вугледобувних підприємств

Вище було розглянуто технологію отримання водню з відходів і використання його, як технологічної сировини в масложировому виробництві з затосуванням плазмохімічних технологій. Однак, їх використання не обмежується вказаними напрямками. До недавнього часу шахтний метан розглядався як

неминуче зло при видобутку вугілля і вилучався лише з метою попередньої дегазації пластів [38]. Він також присутен у вентиляційному повітрі, що відводиться з шахтних виробітків. В останні роки ставлення до шахтного метану змінилося і він почав вилучатися і застосовуватися як самостійний вид палива. Найбільші успіхи в цьому напрямку досягнуто в США де видобуток шахтного метану і досяг $15–17·10^9$ $м^3$/рік. У табл. 3.2 наведено дані про запаси метану вугільних пластів в основних вугледобувних країнах.

Таблиця 3.2

Запаси шахтного метану

Країна	Запаси шахтного метану $З_{шм}·10^{12}$, $м^3$
Росія	113
Китай	35
Канада	17,6
Австралія	14,2
США	11,3
Німеччина	2,8
Польща	2,8
Великобританія	1,7
Україна	1,7
Казахстан	1,1
ЮАР, Зімбабве, Ботсвана	0,9
Індія	0,9

Ці дані свідчать, що Україна, займаючи 8–9 місце в світі, має в своєму розпорядженні істотні запаси метану вугільних пластів.

Щорічно в Україні в процесі добуту вугілля утворювалось до $500·10^6$ $м^3$ метану, а використовувалось менше 5 % – в основному як палива для шахтних котелень. Лише метано-повітряна суміш з концентрацією метану понад 20 % мала

практичне застосування. Решта метану, а також метан вентиляційних викидів шахт, потрапляв в атмосферу.

Обсяг викидів метану з шахт до атмосфери оцінюється в $2{,}5 \cdot 10^9$ м^3 на рік. В цьому випадку парниковий ефект еквівалентний ефекту від викидів продуктів згоряння майже всього обсягу природного газу, що споживається в Україні

Екологічні збитки від викидів 1000 м^3 метану в атмосферу оцінюються в 2,0–2,5 грн. Аналогічний показник для продуктів згоряння такої ж кількості метану не перевищує 0,3–0,5 грн. Наведені дані демонструють, що екологічний збиток істотно знижується при окисленні метану. Отже, проблема створення ефективних засобів для проведення реакції окислення метану низької концентрації є актуальною.

Бідні та надбідні метано-повітряні суміші є, з одного боку, забруднювачами навколишнього середовища, а з іншого – їх слід розглядати як потенційний енергоносій. Дані розрахунків свідчать про те, що повітря з вмістом 0,75–1,0 % метану (що відповідає верхній регламентованій за технікою безпеки концентраційній межі вмісту метану в шахтних вентиляційних викидах) може бути нагріто до 300 °С за рахунок хімічної енергії, яка вивільнюється в результаті реакції метану з киснем повітря за умов відповідного ініціювання процесу, необхідного в зв’язку з таким співвідношенням горючих компонентів.

З цією метою розроблено технологію плазмохімічного ініціювання процесу окислення бідних метано-повітряних сумішей, що здійснюється за рахунок генерації термодинамічно нерівноважної плазми за допомогою високочастотного бар'єрного розряду, механізм якого розглянуто вище, який дозволяє не тільки повністю компенсувати витрати енергії (5–10 Вт/м^3), необхідні для ініціювання та стабілізації процесу горіння, а й отримати додаткову кількість теплоти, придатної за своїм температурним потенціалом для опалення і задоволення комунально-побутових потреб вуглевидобувного підприємства та прилеглих житлових масивів.

Можливості розробленого способу динамічної стабілізації

характеристик електричного розряду забезпечують додаткові переваги в порівнянні з відомими методами каталітичного окислення збуджених метано-повітряних сумішей [39].

Як відзначалось, в діапазоні питомих потужностей, що втілюються, в пропонованій технології ступінь нерівноважності досягає великих значень (від двох і більше порядків), що дозволяє використовувати перевагу плазмохімічного способу ініціювання хімічних реакцій за рахунок коливального збудження реагентів.

Розглянемо вплив коливального збудження на реакційну здатність молекул, дещо під іншим кутом зору, порівняно з вищевикладеним підходом. Для цього визначено коефіцієнт швидкості реакції наступним чином

$$k_R = \int_0^{\infty} k_R(E)\, f^{(0)}(E) dE, \tag{3.8}$$

де $k_R(E)$ – мікроскопічний (тобто не усереднений за коливальним розподілом) коефіцієнт швидкості.

Отже, для молекулярних реакцій необхідно знати мікроскопічний коефіцієнт швидкості $k_R(E)$. Теорія елементарних процесів є досить складним, завдяки завданням і має обмежені можливості, що дозволяє знайти $k_R(E)$ лише в окремих, найпростіших випадках. Експериментальні ж результати дослідження реакційної здатності коливально-збудженої молекули зазвичай представляються в термінах так званих коефіцієнтів використання коливальної енергії α. Енергія активації завдяки коливальному збудженню знижується на величину αE, тобто

$$k_R(E) = k_0 \exp\left[-\frac{E_a - \alpha E}{T_0} \Theta\left(E_a - \alpha E\right) \right], \tag{3.9}$$

де $\Theta_{(x)}$ – функція Хевісайда.

Якщо апроксимувати терми експонентними функціями ϒ з параметрами зменшення $\Upsilon_{1,2}$, то можливо отримати вираз (3.9)

$$\alpha = E_a / \left(E_a + (\gamma_2 - \gamma_1) E_a^{(2)} \right),$$

де E_a, $E_a^{(2)}$ – потенційні бар'єри для прямої і зворотної реакції (їх різниця дорівнює енергетичному ефекту реакції Q).

Використовуючи вирази для мікроскопічної константи швидкості (3.9) і функції розподілу з дифузійної теорії, отримаємо з (3.8) коефіцієнт швидкості бімолекулярної реакції в умовах коливально-поступальної нерівноважності

$$k_R(T_v T_0) = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{\alpha T_v} + \frac{x_e E_a^2}{T_0 h\omega\alpha^2} + \frac{\overline{\beta}_0 - \beta_v}{\delta_{vv} + \delta_{vt}} \ln(1 + \xi(E_a/\alpha)) \right] \times$$

$$\times \left[\left((\alpha T_v / T_0) - 1 + \frac{2 x_e T_v E_a}{T_0 h\omega\alpha} + (\overline{\beta}_0 T_v - 1) \frac{\xi(E_a/\alpha)}{1 + \xi(E_a/\alpha)} \right)^{-1} + \right.$$

$$\left. + \left(1 - \frac{2 x_e T_v E_a}{T_0 h\omega\alpha} + (\overline{\beta}_0 T_v - 1) \frac{\xi(E_a/\alpha)}{1 + \xi(E_a/\alpha)} \right)^{-1} \right] + \frac{k_0}{\left| 1 - \alpha \dfrac{T_v}{T_0} \right|} \exp(-E_a / T_0).$$

Методика розрахунку дозволяє отримати як кінетичні криві, так і зміну у часі температури в реакційній зоні, що дає можливість визначити залежність енерговитрат від газового складу компонентів і вихідних параметрів.

Дослідження показують, що при аналізі фізико-хімічної кінетики реакцій з метою вибору оптимальних з точки зору ККД параметрів розряду можна не враховувати кінетику іонів і електронно-збуджених молекул, так як їх внесок у швидкість хімічних перетворень замалий порівняно з впливом на хід реакції молекул у коливально-збудженому стані.

Оскільки в плазмохімічній реакції в разі нерівноважної

плазми енергія витрачається переважно на коливальне збудження реагентів, то вона, власне, і є рушійною силою процесу взаємодії CH_4 з киснем.

У вентиляційних викидах, крім метану, міститься значна кількість твердих частинок (до 20 г/м^3) переважно у вигляді дрібнодисперсної фракції вугілля і породи. Вуглецева складова твердої компоненти також може бути утилізована як енергоносій. Застосування запропонованої технології забезпечить конверсію компонентів потоку (вугільного пилу і вологи повітря) з виділенням горючих газів – водню і оксиду вуглецю. Спалювання продуктів конверсії в 1,5–2 рази підвищує енергетичний потенціал вентиляційних викидів.

Пропоноване технічне рішення для утилізації метану в вентиляційних викидах відрізняється від відомих (зокрема, каталітичних), перш за все тим, що воно нечутливе до механічних домішок в оброблюваному потоці і характеризується малим гідравлічним опором. Крім цього, плазмохімічне ініціювання процесу горіння не має нижньої концентраційної межі за метаном і не вимагає при цьому додаткових джерел теплоти. Проведені дослідження показали реальну можливість практично повного очищення вентиляційних викидів від метану і пиловугільних частинок при одночасній рекуперації близько 90 % тепла, що утворюється [40].

Пропоновану енерготехнологію доцільно використовувати на вуглевидобувних підприємствах, для яких характерні багаті на газ вугільні пласти (близько 1,5–25 м^3/т і більше). За попередніми оцінками, це дозволяє забезпечити автономне теплопостачання вуглевидобувних підприємств, а в ряді випадків здійснити комерційну реалізацію теплової та електричної енергії. З урахуванням наведених вище даних про кількість метану, що викидається до атмосфери з вентиляційними газами, мова може йти про додаткове залучення в сферу промислового освоєння до 1,5 мільйонів тонн умовного палива.

Зі сказаного випливає, що застосування цієї технології дозволить істотно підвищити екологічний рейтинг вуглевидобувних регіонів та забезпечить розширення їх паливно-енергетичної бази за рахунок залучення в сферу промислового використання повітряних потоків з малим вмістом метану, що перешкоджає його використанню традиційними методами, і які відносяться до парникових газів, викиди яких зумовлюють суттєвий внесок в формування кліматичних змін на планеті.

3.1.4. Використання плазмохімічних технологій в енергетичних установках

Більш глибоке розуміння фізико-хімічних механізмів процесів запропонованої плазмохімічної технології конверсії вуглеводневовмісних сполук дозволить оптимізувати управління енергетичними й матеріальними потоками з метою створення необхідних умов для їх взаємодії. Розглянутий метод забезпечує комплексне використання електричних і магнітних полів для інтенсифікації термохімічної взаємодії реагентів. Плазмохімічна технологія може ефективно використовувати і ВЧ-техніку з метою газифікації твердих компонентів і конверсії газоподібних продуктів реакції, які забезпечують одержання високореакційних продуктів у газовій фазі, переважно водню, що є активатором і стабілізатором горіння.

Енергохімічна активація низкореакційного енергоносія створює необхідні умови для його запалення й стабілізації горіння, що відкриває широкі можливості для ефективного використання нетрадиційних енергоресурсів (твердих, газоподібних і рідких відходів органічного походження).

Зважаючи на відносно високі ККД процесу конверсії, плазмохімічні методи можуть застосовуватися для модифікації палив безпосередньо на місці споживання, наприклад, зміна водневого показника палива перед подачею його в камеру згоряння двигуна. Згоряння бензино-повітряної суміші з домішкою водню відбувається краще, з меншим відсотком

неспалених компонентів, має кращу детонаційну стійкість (у процесі часткової конверсії в першу чергу прореагують найбільш нестійкі компоненти палива, що знижують октанове число бензину). В результаті цього покращуються енергоекологічні показники двигуна.

Плазмохімічна конверсія твердих палив здійснюється за більш складним механізмом. Розглянемо деякі аспекти застосування запропонованої технології для переробки торфу або деревини відходів. У випадку достатньої вологості вхідної сировини (40–60 %) обробка її поверхні починається з випаровування води і подальшому піролізу (вуглювання) з виділенням летучих і легкокиплячих сполук. Розкладаючись за реакціями конверсії в об'ємі плазмового розряду, ці сполуки дають певну кількість газової суміші з високим вмістом водню, що підвищує тиск у реакторі. Починаючи з тиску 4–6 МПа водень, що втримується в газовій суміші, гідрує тверді компоненти деревини з переводом їх у рідкий стан. Ці компоненти потім розшаровуються на водяний розчин органічних сполук (кислот, вуглеводів, фенолів і т.п.) і маслянисту горючу рідину. Калорійність маслянистої рідини сягає $24 \cdot 10^3$ кДж/кг, що значно перевищує калорійність вхідної сировини. Якщо процес обробки проводити далі, ці компоненти легко переходять у газову фазу з наступною конверсією й одержанням діоксиду вуглецю й водню. При цьому за рахунок збільшення об'єму газової фази можна підтримувати тиск у реакторі на необхідному рівні без застосування компресорної техніки.

Подібним чином може бути піддана обробці зола виносу з парогенераторів ТЕС, що містить значну кількість (до 40–50 %) вуглецю. Плазмохімічна обробка пиловугільного факелу в розряді призводить до ефектів піролізу й конверсії деяких компонентів паливно-повітряної суміші з виділенням горючих газів – водню й оксиду вуглецю. Руйнування поверхні твердої частинки відбувається за рахунок ефектів, аналогічних іонному травленню, що призводить до втрати механічної міцності й

збільшенню поверхні контакту паливної компоненти з окислювачем. Результати проведених випробувань показали, що використання як вхідної сировини водозольної суспензії (розмір твердої фракції 50–500 мкм) забезпечує одержання водню при витратах енергії 1,8–1,9 кВт·год на 1 $м^3$ водню. Це дозволить знизити втрати енергії з механічним недопалом, що має місце в котлах ТЕС. Таким чином, плазмохімічна обробка первинних енергоносіїв дозволяє більш ефективно спалювати малореакційні високозольні палива, а також бідні й надбідні паливно-повітряні суміші підвищеної вологості.

Високі електронні температури плазми забезпечують досить високу хімічну активність компонентів плазмохімічних реакцій. При цьому впливу піддаються найстійкіші сполуки. Це дозволяє використати плазмохімію для утилізації шкідливих і токсичних речовин (фтор, фосфор і хлорвмішуючих органічних речовин – фреонів, з'єднання типу гептилу, отрутохімікатів і багатьох інших екологічно небезпечних відходів виробництва).

Таким чином, розробка наукових основ плазмохімічних і термохімічних технологій утилізації вуглеводневовмісних відходів і обладнання для їх реалізації дозволить розширити паливно-енергетичну базу й значною мірою зменшити негативний вплив технологічних і енергетичних установок на навколишнє середовище.

3.1.5. Енергохімічна технологія зниження токсичності димових газів ТЕС

Проблема очищення димових газів ТЕС від оксидів сірки та азоту за низкою технічних і економічних причин потребує подальшого удосконалення. Відомо декілька фізико-хімічних способів очищення димових газів від оксидів сірки та азоту, які базуються на явищах сорбції, каталітичному окисленні, відновленні газами тощо.

Останнім часом активно розвиваються методи одночасного очищення димових газів від оксидів сірки й азоту, перевагою яких є можливість отримання мінеральних добрив як продуктів

очищення та зниження відносної вартості обладнання. До таких методів належить електронно-променеве очищення димових газів теплових електростанцій.

Порівняльні характеристики техніко-економічних показників існуючих газоочисних технологій димових газів твердопаливних ТЕС наведено в табл. 3.3.

Аналіз свідчить, що серед розглянутих технологій енергетична активація процесів знешкодження димових газів є одним з найбільш перспективних шляхів вирішення проблеми одночасного очищення газових викидів від SO_2 і NO_x. В його основу закладено механізм отримання в газі активних компонентів (атомів і радикалів) в результаті електрофізичного впливу на інгридієнти димових газів (N_2, O_2, CO_2, H_2O), які реагують з оксидами сірки та азоту, перетворюючи їх в пари азотної та сірчаної кислот.

Таблиця 3.3

Витрати на створення систем очищення димових газів

Потужність електростанції, МВт	Питомі капітальні витрати, дол./кВт		
	Електронно-променевий метод NO_x SO_2	Мокрі вапнякові скрубери SO_2	Вапнякові каталітичні скрубери NO_x SO_2
50	221	371	–
100	173	281	–
250	143	195	–
500	122	148	201

Слід підкреслити, що сутність технології електронно-променевого очищення димових газів від шкідливих газоподібних речовин полягає в тому, що при обробці димових газів прискореними електронами у газах проходять реакції, які за звичайних умов не реалізуються.

Реалізація зазначеної технології здійснюється у наступній послідовності процесів електронно-променевого очищення

димових газів від шкідливих речовин:

– після очищення від пилу в електрофільтрі або в скрубері Вентурі димові гази охолоджуються до необхідної температури (як правило, <70°С) і за необхідністю додатково зволожуються;

– в гази подається аміак або у вигляді парів, або у вигляді крапель водного розчину;

– димові гази обробляються прискореними електронами (на практиці енергія електронів не перевершує 1 МеВ, поглинена доза 10 кГр). В процесі обробки димових газів прискореними електронами енергія електронів передається молекулам димового газу, що підвищує їх реакційну здатність

Прискорений пучок електронів, який потрапляє до потоку гау з прискорювача поширюється в газовому середовищі, а його росповсюдження описується згідно з законом Гауса. Розподіл потужності дози опромінювання в залежності від часу може бути представлено виразом

$$D(t) = \frac{D_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-0,5\left(\frac{t-\tau/2}{\sigma}\right)^2\right]}, \tag{3.10}$$

де $D(t)$ – потужність дози опромінювання, Гр/с; D_0 – доза опромінювання, Гр; τ – загальний час опромінювання, с; σ – параметр, що впливає на ширину кривої Гаусіана потужності дози, с.

Кінетика утворення збуджених молекул, іонів, радикалів при іонізаційному гальмуванні описується формулою радіаційно-хімічного виходу

$$\frac{dn_i}{dt} = G_{n_i} D x_i \rho, \tag{3.11}$$

де dn_i – концентрація i-ї компоненти газу, моль/м^3; G_{n_i} – радіаційно-хімічний вихід i-ї компоненти газу, моль/Дж; x_i – моль-

на частка i-ї компоненти газу; D – потужність дози випромінювання, Дж/(кгс); ρ – середня густина газу, кг/м^3.

Перебіг хімічних реакцій при заданих початкових концентраціях $n_i(0) = n_{i0}$ описується наступною системою звичайних диференціальних рівнянь

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{i=1}^{n} k_i^{(n)} \prod_{k=1}^{n} n_k , \tag{3.12}$$

де n_i – концентрація i-ї компоненти газу, моль/м^3; $k_i^{(n)}$ – константа швидкості n-го порядку хімічної реакції між i-ю і k-ю компонентами газу (при розрахунках для реакції першого порядку k має розмірність с$^{-1}$; для реакції другого порядку k має розмірність м^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$; для реакції третього порядку k має розмірність м^6·моль$^{-2}$·с$^{-1}$); n_k – концентрація k-ї компоненти газу, моль/м^3; n_{i0} –початкова концентрація i-ї компоненти газу, моль/м^3.

В [41, 42] отримана залежність зміни температури газу від поглиненої дози електронного опромінювання

$$dT(t) = \frac{dD(t)}{c} , \tag{3.13}$$

де $dT(t)$ – приріст температури середовища за час t, К; $dD(t)$ –доза, яку поглинено за час t, Гр; c – питома теплоємність газового середовища, Дж/(кг·К).

Зростання аерозолів солей сульфату-нітрату амонію, що утворюються в ході електро-плазмової обробки (ЕПО) димових газів, описується рівнянням Максвелла

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DM}{RTr}[p - p_r(T_r) , \tag{3.14}$$

де r – радіус краплі, м; t – час, с; D – коефіцієнт дифузії пари, м^2/с; p – тиск пари в газовій фазі, Па; $p_r(T_r)$ – рівноважний тиск пари над ядром конденсації при температурі краплі T, Па; T – температура газової суміші, K; M – маса одного моля рідини, кг/моль; R – універсальна газова стала.

На підставі розгляду теплових і фізико-хімічних процесів, що лежать в основі ЕПО димових газів ТЕС в [45–48], було вдосконалено математичну модель цих процесів, яка враховує теплові ефекти, притаманні електронно-променевому очищенню.

Схема фізико-хімічних процесів ЕПО наведена на рис. 3.9, що дозволяє на основі рівнянь (3.10)–(3.14) сформулювати математичну модель процесів ЕПО димових газів [43–46].

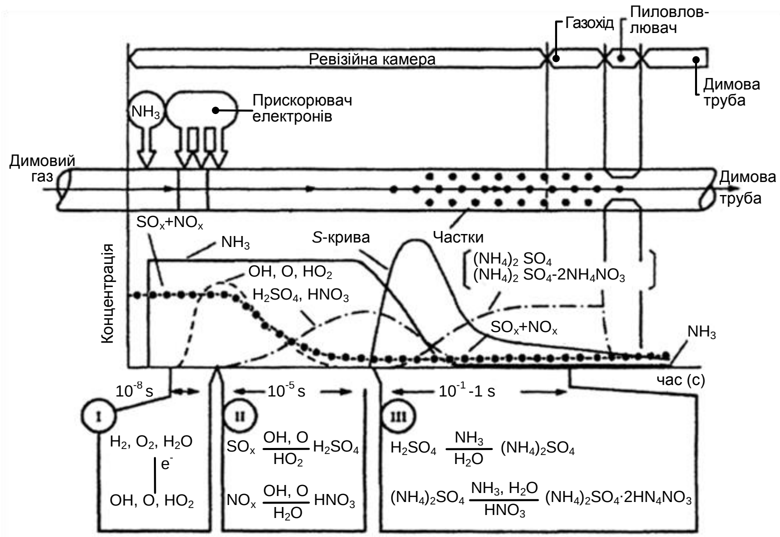


Рис. 3.9. Схема фізико-хімічних процесів при ЕПО димових газів

Видалення SO_2 під час ЕПО димових газів проходить одночасно по двох каналах: радіаційно-окислювальному і по так званому «термічному».

Радіаційно-окислювальний механізм видалення SO_2 можна представити в наступному вигляді:

$$SO_2 \xrightarrow{OH} HSO_3 \xrightarrow{O_2} SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4 \xrightarrow{NH_3} (NH_4)_2SO_4 .$$

Аналіз результатів числового моделювання ступеню видалення SO_2 з димових газів в залежності від температури при поглиненій дозі 10 кГр засвідчив, що близькою до оптимальної температури роботи блоку опромінювання димових газів для вилучення SO_2 є температура в діапазоні 60–70 °С.

Одночасно з радіаційно-окислювальним механізмом деструкції SO_2 відбувається «термічне» видалення діоксиду сірки. Спрощено «термічний» механізм можна представити наступним чином

$$SO_2 + 2\ NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_3.$$

Вклади хімічних реакцій у видалення NO та їх тепловий ефект наведено в табл. 3.4 [45]. Вказується, що найбільший внесок (приблизно 15 % кожна) у видалення NO вносять реакції взаємодії NO з O, OH і NO_3^-. Приблизно 10 % від загально видаленого NO вносять реакції взаємодії NO з $N(^4S)$, HO_2 та $O_2^- \cdot (H_2O)$. Таким чином, в ході електронно-променевого очищення димових газів близько 52 % від загальної кількості NO перетворюється у NO_2, 16 % – в HONO, 13 % – в N_2, 10 % – у NO_3^-, та близько 6 % – у N_2O.

Перелік реакцій, які вносять основний внесок в утворення вторинного NO, та їх тепловий ефект наведено в табл. 3.5.

Найбільша кількість NO (більше 30 % від усього NO, що утворився знову) утворюється в реакції $N(^4P) + O_2 = NO + O$, близько 18 % утворюється в реакції $NO_2 + O = NO + O_2$ і близько 15 % NO є результатом реакції $O_2 + NH$. У всіх реакціях, наведених в табл. 3.5, беруть участь сполуки, які є продуктами радіолізу газу.

Таблиця 3.4

Результати розрахунків вкладу реакцій у видалення NO. Система $N_2 – O_2 – NO – SO_2 – NH_3 – H_2O – CO_2$

Реакція	Внесок у видалення NO, %
$NO + O = NO_2 + 305,96$ кДж	16,47
$NO + OH = HNO_2 + 208,7$ кДж	15,81
$NO + NO_3^- = NO_2^+NO_2^- – 131,5$ кДж	14,11
$NO + N(^4S) = N_2 + O + 331,78$ кДж	10,67
$NO + HO_2 = NO_2 + OH + 38,4$ кДж	10,49
$NO + O_2^- \cdot (H_2O) = NO_3^- + H_2O + 402,44$ кДж	9,55
$NO + NO_3 = 2NO_2 + 94,43$ кДж	8,72
$NO + NH = H + N_2O + 129,9$ кДж	5,83
$NO + O_3 = NO_2 + O_2 + 199,03$ кДж	3,29
$NO + NH_2 = N_2 + H_2O + 550,1$ кДж	2,26

Таблиця 3.5

Результати розрахунків вкладу реакцій в утворення NO. Система $N_2 – O_2 – NO – SO_2 – NH_3 – H_2O – CO_2$

Реакція	Внесок в утворення NO, %
$N(^4P) + O_2 = NO + O + 382,46$ кДж	32,76
$NO_2 + O = NO + O_2 + 192,41$ кДж	17,93
$O_2 + NH = NO + OH + 210,46$ кДж	14,81
$O_2 + NH = NO + OH + 210,46$ кДж	10,77
$NO_2 + H = NO + OH + 125,25$ кДж	6,43
$NO_2 + NO_2^- = NO + NO_3^- + 131,5$ кДж	4,7
$CO_2 + N = NO + CO + 94,2$ кДж	2,88

Баланс тепла, яке виділяється під час перебігу хімічних реакцій, дозволяє провести оцінку температурного режиму

роботи системи опромінювання та визначити температуру газу на вході в цій блок.

Згідно даних [47] основним споживачем гідроксил-радикалів OH є реакції

$$NO_2 + OH = HNO_3,\ NO + OH = HNO_2.$$

Ця реакція призводять до видалення оксидів азоту NO_x з димових газів і споживає близько 88 % всіх радикалів OH. Також близько 4 % радикалів OH витрачається при видаленні з димових газів SO_2.

Як було показано в [45], в ході ЕПО має місце повторне утворення NO на рівні 10 % від видаленого. Для зменшення цього ефекту запропоновано в димові гази вводити краплі аерозолю аміачної води, тому що за наявності в газах аерозолю аміачної води відбувається активне розчинення NO_2 у водному аерозолі з подальшим проходженням хімічних реакцій в рідкій фазі (константа Генрі для NO_2 в 6 разів вища, ніж для NO: $1{,}2310^{-2}$ М·атм$^{-1}$ і $0{,}195\cdot10^{-2}$ М·атм$^{-1}$ відповідно). Розчинений у краплях аерозолю діоксид азоту NO_2 може бути окиснений радикалами OH (який утворюється при радіолізі) до HNO_3 і при наявності аміаку до нітрату амонію. Таким чином, краплі розпиленого у газі аерозолю активно поглинають діоксид азоту NO_2, перешкоджаючи утворенню вторинного оксиду азоту та збільшуючи ефективність очищення газів, результати розрахунків засвідчили, що в разі використання аерозолю ефективність видалення NO зросте на 52 %, а SO_2 – на 18 %.

На рис. 3.10 наведено удосконалену схему «мокрого» варіанту технології електронно-променевого очищення димових газів, яку викладено в [48].

Там же відзначається, що перевага цієї технології порівняно з іншими полягає у наступному:

– одночасне очищення від SO_2, NO_x, поліароматичних вуглеводнів, летучих органічних сполук і пилу;

– економічність і компактність обладнання для її реалізації

у порівнянні з традиційними методами очищення;

– високий ступінь очищення димових газів від газоподібних шкідливих речовин;

– побічним продуктом цього методу очищення димових газів є солі сульфату-нітрату амонію, які можна використовувати як добрива в сільському господарстві.

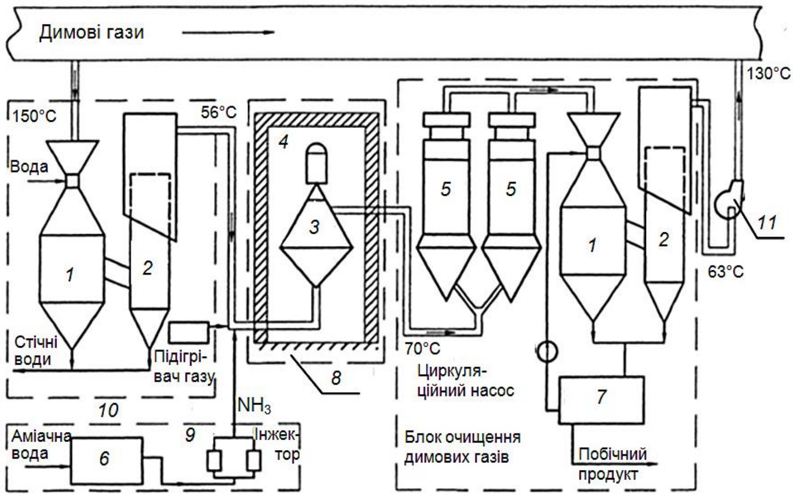


Рис. 3.10. Блок-схема «мокрого» варіанту установки ЕПО з вертикальною камерою опромінювання:

1 – скрубер Вентурі; *2* – краплеуловлювач; *3* – камера опромінювання; *4* – прискорювач; *5* – апарат Вихор; *6* – резервуар з аміачною водою; *7* – розчин сульфат-нітрат амонію; *8* – блок опромінення димових газів; *9* – десорбер; *10* – блок предпідготовки газів; *11* – димосос

Характерною рисою цих технологій є те, що вони використовують високоенергетичний потік прискорених електронів, які можна отримати тільки в високому вакуумі із застосуванням складної в експлуатації прискорювальної техніки. У зв'язку з цим можна зазначити низку істотних недоліків, які ускладнюють широке впровадження установок,

що реалізують цю технологію:

– технічні складнощі введення потоку електронів в реакційний об'єм;

– значна частина енергії потоку прискорених електронів втрачається на процес емісії вторинного рентгенівського випромінювання, що потребує спеціальних досить складних засобів захисту;

– високі питомі витрати електроенергії для роботи прискорювача;

– високоенергетичний потік, котрий створюється прискореними електронами, має малий перетин взаємодії з реакційною сумішшю, що зумовлює його незначну каталітичну ефективність ініціювання хімічних реакцій.

Зважаючи на зазначені недоліки, а також принципову можливість активування хімічних реакцій шляхом електрофізичного впливу з істотно нижчою (до 1 кеВ) енергією, подальші дослідження слід направити на пошук конструктивних і режимних параметрів, що забезпечують бажаний ефект більш економічним шляхом.

Результати досліджень свідчать, що перераховані недоліки можуть бути усунені в разі використання менш енергоємного способу електрофізичної активації процесів в установках з порожнинним катодом або з високочастотним бар'єрним розрядом [49, 50]. Суттєвою перевагою цих методів є можливість здійснення процесів за тисків порядку 25–150 мм рт.ст. в разі порожнистого катода, а при використанні високочастотного бар’єрного розряду й істотно більш високих тисків.

Тож, позитивний ефект від використання порожнистого катода в установках для енергохімічної обробки димових газів є в підвищенні щільності струму розряду від 10 до 50 разів у порівнянні з аналогічними показниками, характерними для жевріючого розряду, що реалізується традиційними методами. Підтримка в реакційній камері необхідного тиску забезпечує надійну роботу електронного джерела з порожнистим катодом,

що дозволяє отримувати потоки електронів з енергією 20–500 еВ.

Подальше вдосконалення технології, що базується на використанні енергетичної активації за допомогою порожнистого катода необхідно спрямувати на підвищення тиску в реакторі з метою створення компактного обладнання з високою пропускною здатністю.

Як було показано вище, безперечною перевагою використання високочастотного бар'єрного розряду є його стійке горіння за тисків, що перевищують 0,1 МПа. Отримання об'ємної неізотермічної плазми при високому тиску визначає перспективність цієї технології в процесах енергетичної активації хімічних реакцій.

Як свідчать результати експериментів, високочастотний бар'єрний розряд стійкий в широкому діапазоні тисків $0{,}05 \leq p \leq 4{,}0$ МПа. При цьому встановлено, що квантовий вихід реакції зростає з підвищенням тиску. Різниця потенціалів електричного поля на клемах генератора, що використовується для живлення системи, лежить в межах 20–50 кВ і залежить від поверхневої провідності бар'єрів-діелектриків і геометричних розмірів газового об'єму. На підставі досліджень показано, що для захисту електродів доцільно використання кераміки на основі титанату барію як діелектричного високоефективного матеріалу, стійкого до агресивного середовища.

В процесі експериментів при наявності повітря в реакційній зоні зафіксовано утворення озону. Це дає підстави припустити, що істотною проміжною ланкою в процесах енергохімічної обробки є генерація високореакційного окислювача – озону. Однак, для отримання кількісної оцінки впливу озону слід провести додаткові дослідження, метою яких буде з'ясування хімічних аспектів механізму енергетичної активації цих процесів саме за наявності цього дуже активного компоненту.

У розглянутій технології зв'язування SO_2 і NO_x здійснюється за допомогою водного розчину реагенту шляхом подачі його в реакційну камеру в розпиленому вигляді. Оскільки

ефективне значення взаємодії електрон–молекула значно менше ефективного перетину взаємодії електрон–іон, доцільно забезпечити позитивний заряд крапель водного розчину реагенту, що дозволить збільшити повноту проходження хімічних реакцій в зоні газорозрядної камери.

Слід підкреслити, що диспергування рідини в газовому потоці – один з ключових етапів розглянутої технології. Результати досліджень впливу ступеня диспергування на ефективність процесу свідчать про те, що додавання в 10–12 %-й водний розчин хлорного вапна неіоногенної поверхнево-активної речовини підвищує ефективність очищення умовних газів від NO_x з 58–65 % (без добавки) до 91–93 % (з добавкою). У пропонованому способі водний розчин реагенту попередньо розпилюють форсункою з матеріалу-діелектрика. Далі краплі падають на сітковий електрод, що знаходиться під позитивним потенціалом, де відбувається подальше інтенсивне подрібнення крапель реагенту до стану, близького до туману. Це обумовлює інтенсивне насичення димових газів водним розчином реагенту з утворенням гомогенізованої реакційної суміші. В результаті ініціюються хімічні реакції між токсичними оксидами і реагентом, що і забезпечує бажаний результат.

Додатковим фактором інтенсифікації у запропонованій технології є вплив на реагенти схрещених електричного і магнітного полів, що дозволяють збільшити ефективність взаємодії електронного пучка з реакційною сумішшю. Технологію комплексної енергохімічної обробки може бути здійснено на установці, принципову схему якої наведено на рис. 3.11.

Технологія очищення димових газів при використанні джерела електронів, катодний вузол електродної системи якої являє собою порожнинну камеру, полягає в наступному. Перед подачею димових газів за допомогою системи вакуумування *12* в реакційній камері *1* створюється необхідний робочий тиск. Пучок електронів з електронного джерела *8* інжектується в реакційну камеру *1* перпендикулярно траєкторії руху реакційної

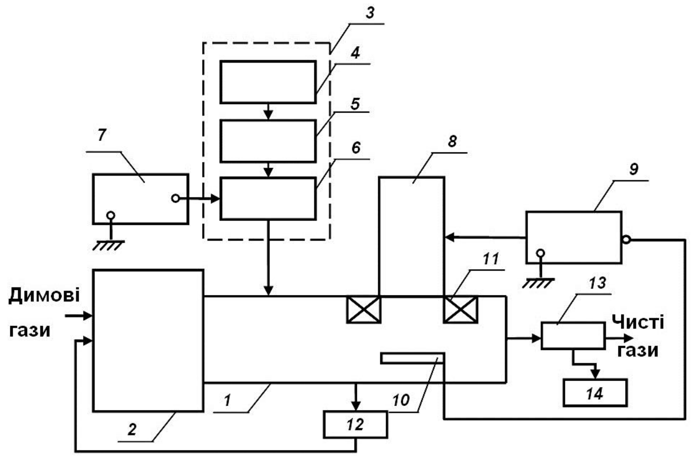


Рис. 3.11. Схема установки для енергохімічної переробки димових газів ТЕС

суміші. Її утворюють шляхом подачі в димові гази, що надходять через димохід *2* за допомогою системи 3, водного розчину реагенту. Розчин готують в змішувачі *4*, потім його розпилюють форсункою *5*, на виході з якої краплі набувають позитивний заряд. Це відбувається через різницю в величинах діелектричної проникності водного розчину реагенту і матеріалу горловини форсунки. Позитивно заряджені краплі води падають на сітковий електрод *6*, що знаходиться під позитивним потенціалом від джерела *7*. Взаємодія однойменно заряджених крапель і електрода 6 призводить до подальшого інтенсивного розпилу водного розчину реагенту. Далі відбувається інтенсивне перемішування димових газів з розчином реагенту. Проходячи реакційну камеру суміш потрапляє в зону обробки електронним пучком. Додаткова турбулізація суміші в цій зоні здійснюється в результаті інтегрованого впливу електричного і магнітного полів, утворених системою магнітів *11* і системою електродів: (анод *10* – катод *8*), керованих блоком *9*. В результаті ініціюються хімічні реакції між компонентами, що містяться в димових газах, і водним розчином реагенту, що призводить до

утворення комерційних продуктів. Тверді фракції продуктів реакції, що утворилися, – амонійні солі – відокремлюють від газової фази за допомогою сепаратора *13* і збирають в бункері *14*.

При здійсненні в реакційній камері бар'єрного розряду система вакуумування відключається за непотрібністю, що різко підвищує питому продуктивність установки і спрощує умови експлуатації. Ця технологія забезпечує також підвищення екологічної сумісності енергетичного обладнання в зв'язку з відсутністю систем, що забезпечують електронно-променевий захист.

Універсальність запропонованої плазмохімічної технології розширює межі її застосування. Так, ця технологія може застосовуватися для утилізації відходів у нафтовій, нафтохімічній, харчовій і інших галузях промисловості, а також при утилізації фосфор-, фтор-, хлорвмісних сполук (наприклад, фреонів, сполук типу гептіл, ядохімікатів тощо). Крім того, вона може знайти застосування для прискорення процесів піролізу і конверсії вуглеводневовмісних сполук у паливно-повітряній суміші з виділенням високореакційного пального – водню, що ініціює процес горіння і знижує токсичність продуктів згоряння в енергетичних установках стаціонарного та транспортного призначення.

3.2. Одержання водню з води в псевдозрідженому шарі електропровідного матеріалу в електроерозійних процесах

Одним з різновидів використання плазмохімічних процесів для отримання водню є спосіб, що базується на застосуванні електророзрядних процесів у гетерогенному твердофазо-рідинному середовищі.

Розроблений в ІПМаш НАН України спосіб отримання водню з води базується на використанні дешевої сировини (зокрема, залізорудних окатишів), відходів металообробки та

інших електропровідних матеріалів, які здатні при певних умовах до хімічної взаємодії з водою. Він характеризується високою ефективністю перебігу фізико-хімічних перетворень у зоні виникнення електричного розряду, супроводжується активуванням металу, який, взаємодіючи з водою, витісняє водень [51].

Завдяки тому, що перенос заряду в реакціях міжфазного обміну відбувається за короткий проміжок часу, електроімпульсні системи здатні реалізувати високі питомі потужності вводу електричної енергії. Дія електричних полів впливає на водневовміщуючі речовини, особливо на молекули, що містять полярні групи, як це має місце у воді, яка знаходиться в рідкому агрегатному стані.

На основі застосування електроерозійних процесів розроблено електроімпульсний спосіб переробки електропровідних матеріалів в рідких і газових середовищах, який дозволив створити ряд нових екологічно чистих технологій [52]. Спосіб заснований на обробці короткими потужнострумовими електричними імпульсами гетерогенної системи, утвореної гранульованим електропровідним шаром електропровідного матеріала та рідиною, що заповнює проміжки між фрагментами твердої фази. Концентрований в часі і просторі імпульсний електричний розряд впливає на матеріал гранул, в результаті чого відбувається їх подріблення та хімічна деструкція рідини. Розвинена поверхня диспергованих частинок і висока активність продуктів розкладання середовища забезпечують високі швидкості їх взаємодії. Комплекс факторів, що мають електромагнітну, фізико-хімічну, теплофізичну і газодинамічну природу, які супроводжують імпульсний розряд, також сприяють інтенсифікації процесу. За цих умов реакції проходять при нормальних середньомасових температурах і тисках. Керуючими параметрами електроімпульсної обробки є амплітуда, тривалість і дискретність імпульсів струму, які визначаються на підставі оцінки механізму і кінетики елементарних стадій процесу. Оскільки швидкість утворення

активних частинок і їх поточна концентрація являють собою функцію енергії імпульсу струму, є можливість керувати кінетикою процесу, змінюючи параметри розряду, що визначають кількість енергії, яка підводиться до системи.

3.2.1. Механізм утворення водню в процесі електроімпульсної обробки гетерофазних систем

Імпульсний електричний розряд у рідині й газах має здатність створювати низькотемпературну плазму внаслідок іонізації середовища електронами, безпосередньо прискореними зовнішнім електричним полем. Низькотемпературна плазма в зоні електричного розряду характеризується вмістом значної кількості хімічно активних частинок, включаючи електрони, позитивні й негативні іони, вільні атоми й радикали, а також енергетично збуджені атоми й молекули.

У цих умовах кінетика нерівноважних процесів описується рівнянням Паулі [53], яке враховує переходи між квантовими станами частинок, їх хімічну взаємодію й можливість генерації збуджених частинок під впливом електричного поля:

$$\frac{dPi}{dt} = \sum \left(a_{ik} P_k - a_{ki} P_i \right),$$

де dPi/dt – ймовірність влучення системи в i-й стан у момент часу t; $a_{ik} P_k$ і $a_{ki} P_i$ – ймовірністі переходів як в i-й стан, так і з нього в одиницю часу.

Швидкість хімічних перетворень визначається швидкістю утворення, розпаду й загибелі електронно- і коливально-збуджених молекул, атомів, радикалів і заряджених частинок.

При досить високому значенні напруги, яка подається на електроди, у міжелектродному проміжку формується напруженість електричного поля, що забезпечує лавиноподібний механізм електронної іонізації молекул і атомів і, як наслідок, наростання потоку електронів уздовж напрямку *x,* яке можна

представити у вигляді залежності [54]

$$dN_e/dx = \alpha N_e,$$

де dN_e/dx – число електронів у шарі товщиною dx, α – коефіцієнт Таунсенда (кількість електронів, які народжує один електрон на шляху в 1 см, рухаючись у протилежному напрямку відносно поля); N_e – «лінійна» щільність електронів.

Одним з головних процесів при виникненні імпульсних розрядів є іонізація атомів і молекул електронним бомбардуванням. Процес іонізації – це початковий етап формування електричного розряду. Коли іонізований потік замикає міжелектродний простір, створюються умови для проходження струму великої щільності й виникнення електричного розряду, який супроводжується виділенням теплоти, що розігріває середовище до температури $(10\div20)^3$ K. Висока швидкість підвищення температури в зоні розряду, яка не скомпенсована інтенсивним тепловідведенням, призводить до різкого підвищення тиску, який за певних умов може досягати рівня 10^3 МПа [55].

Імпульсний електричний розряд виникає між найближче розташованими частинками металу при досягненні критичного значення напруженості електричного поля ($E\approx10^7$ В/см). Під дією електричного поля електрони набувають кінетичної енергії, достатньої для іонізації молекул і атомів. При цьому діелектричне середовище, яке перебуває між електродами, перетворюється в провідник струму. Електрони, що відірвалися від катода в результаті пробою, досягають анода. А оскільки потужність електричного розряду досить значна, на аноді відбувається локальний вибух, що зумовлює залповий викид розплавленого металу.

Швидкісна зйомка процесу імпульсного розряду показала, що пробій рідини призводить до утворення дуже тонкого плазмового каналу, який поширюється з надзвуковою швидкістю. Після досягнення максимального значення сили

струму розширення каналу припиняється, що призводить до утворення ударної хвилі. По мірі відходу ударної хвилі на відстань, яка у декілька разів перевищує радіус каналу, починає формуватися парогазова порожнина, об'єм якої збільшується доти, поки її кінетична енергія не трансформується в потенційну.

В умовах існування нерівноважної плазми ефективними виявляються процеси, що проходять під впливом електронного удару. При цьому розпад молекул може відбуватися як у результаті порушення коливальних рівнів основного електронного стану, так і за рахунок дисоціативного захоплення електронів. В [56] показано, що при $T_e \leq 1{,}5$ еВ розкладання води, в основному, визначається коливальним збудженням, а при $T_e > 1{,}5$ еВ – дисоціативним прилипанням.

Внаслідок локалізації високих температур у зоні розряду створюються умови, як для прямого розкладання води

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2,$$

так і для дисоціації

$$H_2O \leftrightarrow H_2 + OH^-.$$

Вплив на поверхню металу потоку електронів і високої температури призводить до того, що метал іонізується. Процес іонізації металу відбувається у такій послідовності:

$$M^0 - e \leftrightarrow Me^+$$
$$Me^+ - e \leftrightarrow Me^{2+}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$Me^{n+} - e \leftrightarrow Me^{n+}.$$

Позитивно заряджені іони металу можуть з'єднуватися з негативними гідроксильними групами, що утворилися в процесі дисоціації води

$$Me^{n} + n\ OH^{-} \rightarrow Me(OH)_{n}.$$

Завдяки значній концентрації енергії в зоні розряду метал плавиться й випаровується, в результаті чого виникають електродинамічні сили, які викидають розплавлені мікрочастинки металу в навколишнє водне середовище. В такому стані вони не покриті оксидною плівкою й тому активно взаємодіють з водою в результаті чого утворюється водень й гидроксид металу відповідно до реакції

$$Me + n\ H_2O \rightarrow Me(OH)_n + ½\ n\ H_2.$$

Розмір частинок визначається енергією імпульсу й тривалістю його дії. Частинки розміром 0,1–10 мкм реагують з водою дуже швидко й встигають повністю прореагувати на всю глибину металу.

В результаті відриву і викиду мікропорцій металу з частинки утворюється лунка з високоактивованою поверхнею, на якій відбувається реакція окіслення:

$$nM + mO \rightarrow Me_mO_n.$$

Таким чином, визначальними показниками електроімпульсного процесу є мікросекундна тривалість імпульсів розрядного струму, миттєва швидкість виділення енергії й висока концентрація її в зоні розряду. Згідно з [57, 58] цей процес має переривчастий характер і при досягненні щільності струму 5,5 А/см^2 супроводжується виникненням безлічі іскрових розрядів у міжелектродному просторі. За цих умов об'єм рідкого металу сильно перегрівається й вибухоподібно випаровується.

Аналіз умов перебігу електроерозійних процесів засвідчив [59], що видалення рідкого металу з поверхні електрода здійснюється за рахунок наступних факторів:

– електростатичний механізм видалення матеріалу, який

проявляється найчастіше при високій напруженості електричного поля поблизу електрода;

– електромагнітний і електродинамічний механізми викиду рідкого металу, які реалізуються завдяки дії магнітного тиску на рідкий метал;

– газодинамічний механізм, що проявляється при високих температурах в «електродній плямі» і додатковому тиску металу, що випаровується, на рідину;

– термопружний і термопластичний механізм видалення матеріалу в рідкій фазі, який здійснюється під дією нестаціонарних температурних напруг, що викликають термопружну або термопластичну хвилю в рідкому металі, яка провокує викид металу.

У зв’язку з тим, що в основі механізму диспергування металу лежать теплові процеси, питомі показники цього явища залежать від таких теплофізичних характеристик матеріалу, як теплопровідність, теплоємність, температура плавління й випаровування. У роботах [60, 61] показано, що ефект ерозії зменшується з підвищенням температури плавління й випаровування металів. Ерозійна стійкість металів оцінюється за критерієм фазового перетворення Палатніка, який встановлює зв'язок цього показника з теплофізичними характеристиками металів [62]:

$$K = c\rho\lambda T_{\text{пл}}^{2},$$

де K – критерій Палатніка; $T_{\text{пл}}$ – абсолютна температура плавління металу, К.

Чим більше значення критерію Палатніка, тим вище ерозійна стійкість металу.

Величину енергії, що виділилася в зоні розряду, можна визначити наступним чином:

$$W_{\text{i}} = \int_{0}^{\tau_{\text{i}}} U(t) I(t) dt ,$$

де $W_і$ – енергія імпульсу, Дж; $U(t)$ – напруга в каналі розряду, В; $I(t)$ – струм, що проходить в каналі розряду, А; $\tau_і$ – тривалість імпульсу, с.

Як зазначалось вище, миттєве виділення енергії в зоні розряду викликає плавління й випаровування металу, а також призводить до термічного розкладання води [63–65]. Співвідношення розплавленого металу та того, що випарувався, визначається тривалістю імпульсу і його енергією. При однаковій енергії чим коротше тривалість імпульсу струму, тим більша концентрація енергії в об’ємі розряду й вища температура. Маса металу, що випарувався, при тривалості імпульсів 10^{-6}–10^{-3} с і потужності виділення енергії 10^4–10^5 Вт/см^2 становить 15–40 % від загального вмісту металу в реакційній зоні [66]. Кожному значенню енергії імпульсу $W_і$ відповідає оптимальна тривалість імпульсу $\tau_і$, за якої ефективність процесу максимальна [67]. За таких умов зв'язок між цими параметрами відповідає наступному рівнянню:

$$\tau_і = \frac{4}{\pi}\frac{\left[kc\rho T_{пл}\left(1+\frac{q_{пл}}{cT_{пл}}\right)\right]^2}{B_0^2}\cdot W_і^{2/3},$$

де $T_{пл}$ – температура плавління металу, К; $q_{пл}$ – теплота плавління, кДж/кг; k – коефіцієнт, що залежить від матеріалу (для алюмінію $k = 12\cdot10^3$ см/Дж, для заліза $k = 5{,}5\cdot10^3$ см/Дж); B_0 – коефіцієнт, що залежить від теплофізичних констант матеріалу (λ, c, ρ) і визначається в результаті розв'язання задачі Стефана. Для алюмінію й заліза цей показник становить відповідно 775 кал/с та 900 кал/с.

Залежно від температури плавління й випаровування, питомої теплоємності, теплопровідності в процесі при постійній тривалості імпульсу змінюється співвідношення пароподібної й рідкої фаз в реакційній зоні. В [68] показано, що тугоплавкі метали мають найбільше співвідношення $m_{пар}/n_р$ = 0,4÷0,6 в той

час, як для легкоплавких металів цей показник не перевищує $m_{пар}/n_р = 0{,}1 \div 0{,}3$.

Процентний вміст пароподібної та рідкої фаз металу, залежно від теплофізичних констант, можна визначити використовуючи наступні рівняння [69]:

$$M_п = \frac{\dfrac{Q}{\Delta M} - (c_{тв} T_{тв} + \lambda)}{c_{тв}(T_{тв} + T_{пл}) + K c_{тв}(T_{пл} + T_{кип}) + K\rho} \cdot 100,\ \%,$$

$$M_р = \frac{\left[(c_{тв} + K c_р) T_{пл} + K c_р T_{кип} + K\rho\right] - \dfrac{Q}{\Delta M}}{c_{тв}(T_{тв} + T_{пл}) + K c_р (T_{пл} + T_{кип}) + K\rho} \cdot 100,\ \%,$$

де Q – енергія розряду, що акумульована у вигляді тепла на поверхні електродів, Дж; $c_{тв}$, $c_р$ – теплоємності металу відповідно у твердому й рідкому станах, кДж/(кг·К); $T_{пл}$, $T_{кип}$ – температури плавління й кипіння металу, К; K – коефіцієнт, що враховує, яка частина металу задіяна в процесах фазових перетворень і виділяється з поверхні металу.

При великих значеннях питомої потужності енергії (> 10^6 Вт/см^2) і коротких імпульсах струму (менше 10^{-6} с) обсяг металу, що випаровується, може становити до 30 % від загального вмісту металу, що перебував в ерозійній лунці [70].

3.2.2. Енергомасоперенос в електроімпульсних процесах генерації водню

Генерація водню в електроерозійному реакторі супроводжується енергопереносом, тепло- і массообміном у гетерогенній системі «метал–вода». Як відзначалося, диспергування металів відбувається під впливом імпульсних електричних розрядів, що супроводжуються високими температурами й тиском, гідро- і газодинамічними явищами. У своїй основі ці процеси мають

теплову природу. Локальне нагрівання поверхні металу відбувається за рахунок енергії, яка миттєво виділяється в каналі електричного розряду.

Основним механізмом передачі енергії з каналу розряду на поверхню металу є бомбардування анода електронами, а катода іонами, при якому спрямований і прискорений пучок електронів (іонів) зустрічається з твердою поверхнею металу і передає йому енергію, яку можна визначити за наступним рівнянням [70]

$$W = (E_{кін}+A)\cdot N,$$

де W – енергія, що передана на поверхню металу, Дж; $E_{кін}$ – кінетична енергія частинок, Дж; A – робота виходу для електрона або енергія іонізації для іона, Дж; N – кількість частинок.

Передача енергії за рахунок механізму термічного бомбардування частинками, що перебувають у тепловому русі, обумовлена високою температурою в зоні розряду. Рівняння для розрахунку цієї енергії $W_т$ відповідно до газокінетичних уявлень має такий вигляд [66]:

$$W_т = 3/2b(P_т - P_0)\cdot V_с,$$

де b – коефіцієнт передачі енергії, значення якого залежить від типу зіткнень частинок з поверхнею електрода, $0 < b < 1$; $P_т$ – тиск газу за конкретної температури, Па; P_0 – початковий тиск, Па; $V_с$ – об’єм стовпа розряду, м^3.

Енергію, яка виділяється в об’ємі розряду за рахунок ефекту Джоуля-Ленца, можна визначити, застосовуючи формулу

$$W_{об} = \int_0^{\tau} I^2(t) R_{еф} d\tau,$$

де I – сила струму, А; $R_{еф}$ – омічний опір зони розтягування струму, Ом; τ – час, с.

Таким чином, на початку розряду енергія передається за рахунок бомбардування поверхні металу зарядженими частинками, після чого вступає в дію механізм термічного впливу. Під дією енергії, що виділилася за досить короткий період часу (10^{-6} с), утворюються струмені пари, які також переносять енергію [71, 72].

Тепловіддача з каналу розряду на поверхню металу за рахунок конвективного теплообміну визначається за формулою

$$Q_{конв} = (4\alpha/a)\cdot V\cdot\tau,$$

де $Q_{конв}$ – кількість переданого тепла, кДж; α – коефіцієнт тепловіддачі, кДж/(м^2·К); a– коефіцієнт температуропровідності, м^2/с; V – об'єм джерела, м^3; τ – час, с.

Викинуті до води частинки розігритого металу віддають їй тепло. Теплообмін проходить одночасно за рахунок теплопровідності й конвекції, визначаючи при цьому швидкість перебігу гетерогенної реакції окислення металу і виділення водню [73].

За умови, що тепло частинки повністю передається воді, рівняння теплового балансу матиме наступний вигляд:

$$\alpha\, F(T_1 - T_2) = c_в G_в\, (T^*_2 - T_2).$$

Звідси

$$\alpha = c_в G_в\, (T^*_2 - T_2)/F(T_1 - T_2).$$

З метою визначення параметрів процесу генерації водню в електроімпульсній системі було проведено серію експериментальних досліджень на макетних зразках електроерозійних реакторів. Особливістю реактора є нестаціонарний режим роботи, за якого швидкість підведення енергії суттєво перевищує швидкість відведення тепла з контактної області. Матеріал, що заповнює міжелектродний простір, одночасно є

сировиною технологічного процесу й елементом електричної схеми реактора.

При роботі реактора реалізується паралельно-послідовний принцип обробки частинок матеріалу. При подачі напруги на електроди струм розповсюджується за найменшим опором через ланцюжок частинок матеріалу, який розташовано між електродами. Кількість послідовних імпульсних розрядів залежить від міжелектродної відстані й розміру частинок і визначається за формулою [74]

$$n = n_1 l \,/\, d_{\text{сер}} \beta,$$

де n – кількість послідовних імпульсних розрядів; n_1 – кількість гранул між електродами; l – міжелектродна відстань, м; $d_{\text{сер}}$ – середній діаметр частинок, м; β – коефіцієнт, що враховує зсув центрів сусідніх гранул, $\beta \approx 0{,}9$.

Кількість паралельних імпульсних розрядів визначається співвідношенням електричного опору для осередненого значення одиничного ланцюга й внутрішнього опору генератора імпульсів струму

$$m = R_{\text{од}} \,/\, R_{\text{вн}},$$

де m – кількість паралельних імпульсних розрядів; $R_{\text{од}}$ – осереднений опір одиничного розрядного ланцюга, Ом; $R_{\text{вн}}$ – внутрішній опір генератора, Ом.

Вплив цих та інших конструктивних і режимних факторів на продуктивність процесу, тобто викид металу в одиницю часу, при впливі імпульсних електричних розрядів на систему «метал–вода» детально розглянуто в [65].

Експериментальні дослідження процесів, зумовлених імпульсною подачею електричних розрядів до гетерогенної системи для генерації водню, що складається з частинок металу довільної форми й води, виконано на лабораторній установці за схемою, яку наведено на рис. 3.12 [59]. Основними складовими

елементами установки є: генератор імпульсів струму *1*, електро-ерозійний реактор *2*, ємність для розподілу газової й рідкої фаз *5*, ротаметр *3*, манометр *6* і збірник продуктів реакції *7*.

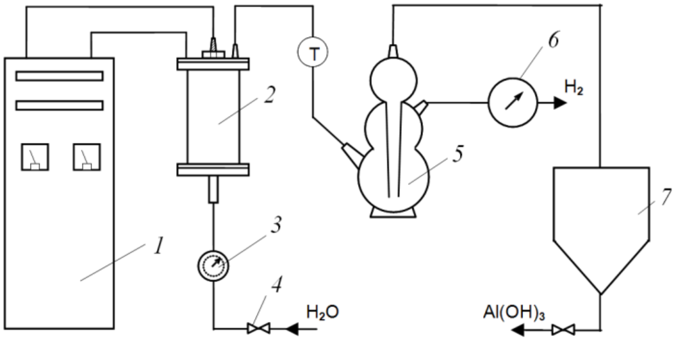


Рис. 3.12. Схема лабораторної установки для одержання водню

Реакційну комірку реактора *2* послідовно заповнювали алюмінієм, магнієм, залізом або відходами металообробки сталевих виробів. Вода в реактор подавалася з постійною швидкістю, яка забезпечувала активне перемішування металевої засипки, утворюючи псевдозріджену структуру шару. Витрата води регулювалась за допомогою вентиля *4* і вимірялася ротаметром *3*.

Електроживлення реактора здійснювалося генератором імпульсних струмів електричною потужністю до 3 кВт. Ємність розрядного контуру генератора становила 27 мкФ, напруга, що подавалася на електроди, регулювалася в діапазоні 0÷500 В.

Продукти реакції водень і гідроксид металу надходили до ємності *5*, де відбувався розподіл газової і рідкої фаз. Суспензія, що складається з води й гідроксида металу, надходила до збірника *7*, де тверда фаза відділялася від рідкої.

Дослідження проводилися на двох різних конструкціях електроерозійних реакторів. Випробування при завантаженні реакційної комірки гранулами алюмінію діаметром 10÷12 мм

проводилися в реакторі з коаксиально розташованими електродами, корпус *1* якого, виготовлений зі сталі у формі циліндра. Одночасно він використовувався як один з електродів (рис. 3.13). На верхній кришці реактора *2* по центру закріплено другий електрод, виготовлений з алюмінію *4* діаметром 15 мм і розміщено діелектричне ущільнююче кільце *3*. Відстань між електродами складає 20 мм. Робочий об’єм реактора – 300 $см^3$. Подача води в реакційну комірку здійснювалася по осьовій трубці *7*, що знаходиться в нижній кришці *6* реактора. Продукти реакції витіснялися потоком води через верхній штуцер *8*.

Інший варіант конструктивного виконання електроерозійного реактора представлено на рис. 3.14, на якому зображено робочу камеру з плоскими електродами. На цій схемі зроблено наступні позначення: *1* – корпус; *2* – електроди; *3* – міжелектродний простір; *4, 5* – нижній і верхній штуцери. Для візуального спостереження за процесом електроерозійної обробки заповнювача дослідження проводилися на фізичній моделі електроерозійного реактора прямокутної форми з плоскими електродами, корпус якого було виготовлено з оргскла, а об’єм робочої зони складав 500 $см^3$.

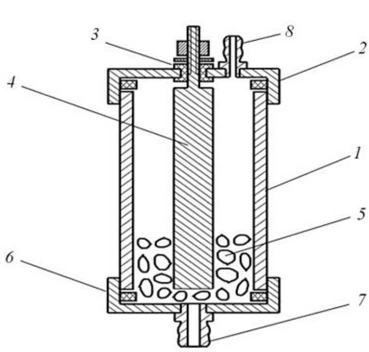


Рис. 3.13. Експериментальний електроерозійний реактор

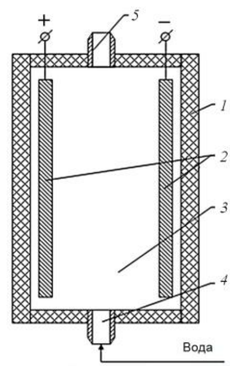


Рис. 3.14. Електроерозійний реактор з плоскими електродами для генерації водню

У реакційній комірці на бічних стінках реактора закріплені плоскопаралельні електроди, відстань між якими змінювалась в діапазоні 20÷80 мм. Міжелектродний простір заповнювався алюмомагнієвою стружкою довжиною до 15 мм або залізними окатишами діаметром до 12 мм. Вода зі швидкістю $24 \cdot 10^{-3}$ $м^3$/год подавалася в реакційну комірку через нижній штуцер реактора. Продукти реакції (водень і гідроксид металу, що утворювались в технологічному процесі) відводились потоком води через штуцер у верхній кришці реактора.

Дослідження процесів енергомасообміну, які були проведені з використанням вказаних типів реакторів, засвідчили перевагу реактора з коаксиальним розташованням електродів. Ця конструкція дозволяє легко змінювати гідродинамічний режим від нерухливого шару твердих частинок до псевдозрідженого стану й має більш високий ККД процесу. Коаксіальне розташування електродів забезпечує роботу системи при підвищенному тиску і дозволяє створювати малогабаритні реактори високої продуктивності.

Типова осцилограма струму й напруги на виході з генератора, яку отримано експериментальним шляхом, представлено на рис. 3.15. З даних, які наведено на цьому рисунку, випливає, що за певних умов опір розрядної зони має омічний характер практично протягом усього періоду проходження струму. На початковій стадії розвитку розряду напруга змінюється за періодичним законом. Потім періодичність порушується й відбувається різкий спад напруги. Цей характер зміни напруги можна пояснити в такий спосіб. Спочатку розряд відбувається між найбільш близько розташованими гранулами. Потім під дією струму високої щільності електричний місток, що утворився, руйнується, в результаті чого міжелектродний проміжок заповнюється водяною парою. За рахунок цього значно збільшується електричний опір і струм практично перестає проходити через заповнювач, після чого діелектричні характеристики середовища відновлюються й процес повторюється у тій же

послідовності.

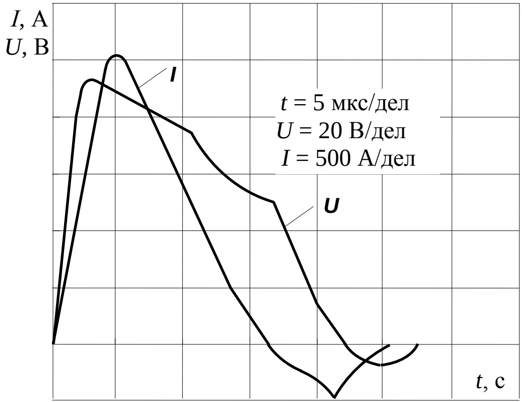


Рис. 3.15. Характерні осцилограми струму й напруги

В результаті проведених досліджень встановлено, що при використанні цієї технології одержання водню необхідно застосовувати легкоплавкі або середньої тугоплавкості матеріали, які й у пароподібній і в рідкій фазах легко вступають у реакцію з водою. Проведені експерименти показали, що такими матеріалами є алюміній, магній, алюмомагнієві сплави, а також залізо (залізний окатиш) [74]. Для зменшення втрат енергії при утворенні імпульсних електричних розрядів необхідно формувати імпульси із крутим переднім фронтом, тому що швидке збільшення струму знижує негативний вплив нестабільності діелектричних властивостей розрядного каналу. Зниження крутихни заднього фронту імпульсу призводить до збільшення його тривалості, що, в свою чергу, зумовлює затримку процесу видалення розплавлених частинок металу з поверхні робочого матеріалу. При цьому розмір диспергованих частинок збільшується, що знижує продуктивність процесу одержання водню.

У табл. 3.6 наведені дані про значення критерію Рейнольдса залежно від зміни швидкості потоку води при різних температурах в реакційній зоні, яка залежить від потужності

електричного живлення [76]. З наведених даних випливає, що з ростом швидкості потоку води та потужності імпульсів критерій Рейнольдса збільшується внаслідок посилення гідродинамічного ефекту в реакційній зоні реактора.

Таблиця 3.6

Вплив швидкості потоку води й температури на значення критерію Рейнольдса

Швидкість потоку води, м/с	Критерій Рейнольдса			
	T=23,5 °C	*T*=36 °C	*T*=52 °C	*T*=63 °C
0,0017	22,8	28,7	37,8	44,3
0,0033	43,8	55,8	73,3	86,1
0,0047	62,3	79,4	104,4	122,8
0,0056	74,3	94,6	124,4	146,1
0,0065	86,2	109,9	144,4	169,6
0,0076	100,8	128,4	168,9	198,3
0,0084	111,4	142,0	186,7	219,1

З даних, наведених у табл. 3.7, випливає, що з підвищенням температури в реакторі коефіцієнт массообміну збільшується, що можна пояснити зміною теплофізичних характеристик середовища, так і впливом цього фактору на енергетичні показники розряду.

Таблиця 3.7

Залежність критерію Нуссельта й коефіцієнта теплообміну від температури суспензії

T, °C	Nu	α, ккал/(м^2·год·°C)
23,5	12,92	551,01
36	14,68	653,26
52	17,14	787,01
63	18,34	876,10

На підставі обробки результатів експериментальних досліджень отримано рівняння для визначення критерію Нуссельта в псевдозрідженому шарі в діапазоні чисел Re = 40÷100 і Pr = 2÷7:

$$Nu = 0{,}398 \cdot Re^{0{,}8} \cdot Pr^{0{,}25}.$$

Також встановлено залежність швидкості утворення водню від енергії імпульсів, що подаються на електроди, та частоти їх проходження (див. рис. 3.16 та 3.17) [77, 78].

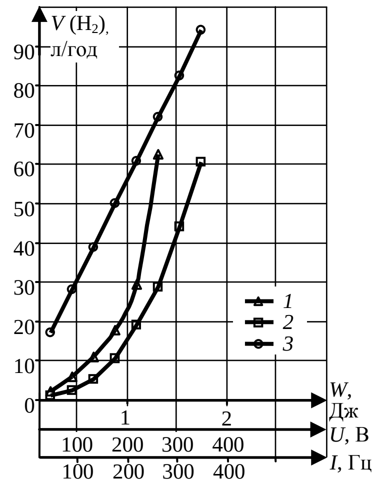


Рис. 3.16. Залежність інтенсивності утворення водню від: *1* – енергії імпульсів; *2* – рівня напруги; *3* – частоти проходження електричних імпульсів

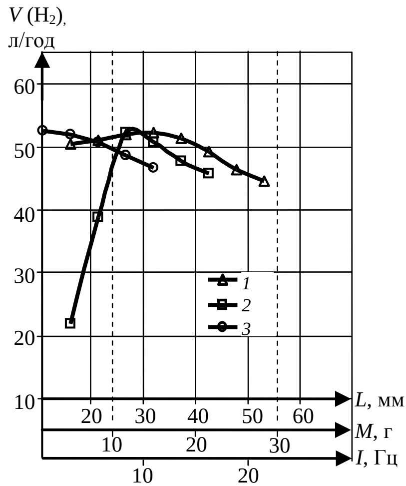


Рис. 3.17. Залежність генерації водню від: відстані між електродами *1*; маси робочого матеріалу *2* та витрати води *3*

Наведені дані свідчать, що швидкість генерації водню зростає зі збільшенням енергії імпульсів, яка подається на електроди. Це обумовлено зростанням потужності розрядів, що призводить до підвищення температури в зонах розряду і

прискорення перебігу фізико-хімічних процесів. В результаті активізується взаємодія диспергованого металу з водою, що сприяє утворенню водню. При підвищенні частоти проходження імпульсів швидкість генерації водню також зростає внаслідок збільшення швидкості формування зон розряду в об'ємі реакційної комірки і, відповідно, прискорення диспергування металу, що призводить до збільшення рідкометалевої фази частинок, активно взаємодіючих з водою.

Встановлено, що найбільш ефективний перебіг процесу досягається при певному співвідношенні енергії імпульсу і його тривалості. Чим менше тривалість імпульсу, тим більше сконцентрована енергія в каналі розряду, тим вище температура в ньому й, відповідно, інтенсивніше плавління і випаровування металу.

Експериментально показано, що при збільшенні тривалості імпульсу утворюються досить великі рідкометалеві часточки, які не встигають повністю прореагувати з водою, покриваються окісною плівкою, що знижує продуктивність процесу. Тому при виборі тривалості імпульсу необхідно враховувати вказаний фактор і обирати цей показник в діапазоні $(10 \div 30) \cdot 10^{-6}$ с.

Таким чином, регулювання режимних параметрів, таких як енергія імпульсів, частота їх проходження і напруга, при оптимальних співвідношеннях забезпечує підвищення ефективності процесу і дієве регулювання швидкості утворення водню.

Найбільш важливим елементом електроімпульсної установки є електроерозійний реактор. Отримані дані дозволили розробити конструкцію макетного зразка промислового електроерозійного реактора [79]. На рис. 3.18 представлено електроерозійний реактор, конструкція якого складається з корпуса *1*, що представляє собою циліндр із фланцями, до якого кріпляться днище *2* і кришка *3*. Коаксиально розташовані електроди *4* мають клеми *5*, які кріпляться до діелектричної вставки *6*.

Розподільні ґрати *7* служать для формування потоку робочої рідини, що подається в робочу зону, заповнену електропровідним матеріалом (гранульованим алюмінієм, залізним окати-

шем, алюмомагнієвою стружкою тощо). Вони також запобігають влученню твердих частинок електропровідного матеріалу в патрубок підведення рідини *8*. У верхній частині реактора знаходяться конічні вставки *9* і *10*. Їхні бічні поверхні служать направляючими площинами при загрузці робочого матеріалу в межелектродний простір через горловину *11*. Вода в реакційну камеру подається під тиском, що забезпечує необхідну швидкість, яка формує псевдозріджену структуру шару електропровідної засипки. Електричне живлення подається від генератора імпульсних струмів на клеми *5*. Хімічні речовини, що утворилися в реакційній зоні – гідроксид металу та водень – виходять через відповідні отводи *9, 12* і *10*. Охолодження зовнішнього електрода здійснюється течією води, яка подається через штуцер *13* і відводиться через штуцер *15*.

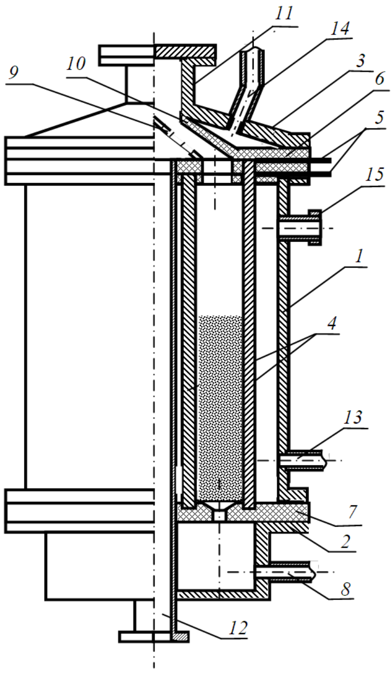


Рис. 3.18. Електроерозійний реактор для генерації водню

Основні технічні характеристики реактора:

об’єм реакційної камери, $м^3$	$15 \cdot 10^{-3}$
маса матеріалу, що попередньо завантажується в реактор, кг	35,0
у тому числі в реакційну камеру, кг	5,0
у бункер завантажувального пристрою, кг	30,0
продуктивність реактора по переробці матеріалу, кг/год	3÷5
витрата води через реактор, $м^3$/год	10,0÷11,0.

Окрім основних елементів (електроерозійного реактора і генератора імпульсних струмів) енерготехнологічна установка для генерації водню включає каркас, відстійник, контрольно-вимірювальні прилади, регулюючу арматуру і з’єднувальні трубопроводи.

Принципову гідравлічну схему електророзрядного генератора водню наведено на рис. 3.19.

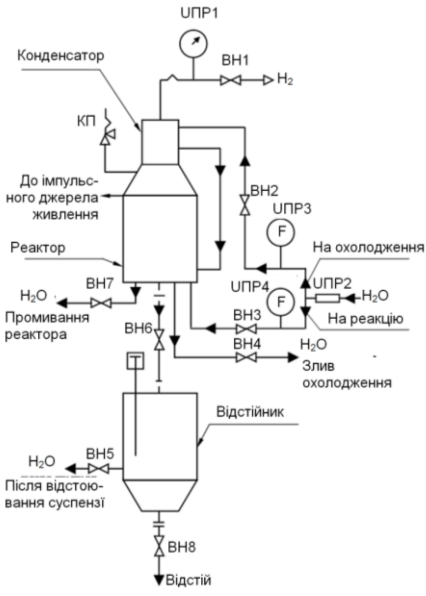


Рис. 3.19. Гідравлічна схема генератора водню

Таким чином, до переваг електроімпульсної технології відноситься те, що вона базується на використанні доступної сировині та характеризується малостадійністю, низькою енерго- і матеріалоємністю, легкістю управління і дозволяє отримувати продукти з особливими фізико-хімічними властивостями. Безвідходність процесів і відносно низька собівартість продуктів переробки металевих відходів з одночасним отриманням в одностадійному процесі декількох продуктів, роблять цю технологію перспективною не тільки для отримання водню, а і у виробництві коагулянтів, адсорбентів, паст, металевих і керамічних порошків.

Відповідно, цей спосіб отримання водню характеризується простотою технічної реалізації і обслуговування в процесі експлуатації і є екологічно дружнім до оточуючого середовища.

Практична значимість результатів проведених досліджень може бути розширена шляхом її залучення, зокрема, для очищення води і технічних рідин від фізико-хімічних, радіоактивних та біологічних забруднень. Актуальність цієї розробки обумовлена зростанням екологічних проблем, викликаних виробничою діяльністю людини, що супроводжується утворенням значної кількісті важких металів, радіоактивних елементів, хімічно шкідливих речовин, концентрація яких істотно перевищує гранично допустимі норми на багатьох підприємствах машинобудівного профілю.

Таким чином, застосування методу електроімпульсної очистки ефективне для зменшення концентрації шкідливих забруднень в стоках гальванічних, хімічних та інших виробництв і переведення підприємств на оборотне водопостачання [52].

Не менш важливим є напрямок робіт, пов’язаних з отриманням порошків з особливими фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями. Управління режимно-технологічними параметрами процесу диспергування дозволяє одержувати металеві та керамічні порошки із заданою формою частинок з дрібнокристалічною або аморфною структурою.

Використання як сировини відходи металообробки дає можливість підвищити коефіцієнт використання металу, перейти на маловідходні та безвідходні технології, замінити хімічні методи отримання керамічних порошків екологічно чистими процесами. Таким чином, електроімпульсний метод переробки металів дає можливість одночасного отримання водню і гідроксиду металу [51], що покращує техніко-економічні показники цієї технології. Сировиною для отримання водню служать відходи алюмомагнієвих виробництв, продукти механічної обробки алюмінію і його сплавів, а також залізна стружка і металізований залізорудний окатиш. Чистота водню визначається домішками в металі і воді і може при здійсненні спеціальних заходів досягати 99,8 %. Важливо ще раз підкреслити, що в результаті комплексного електромагнітного впливу в зоні розряду виникають високі нестаціонарні концентрації дисоційованих молекул, вільних радикалів і іонізованих атомів: H, O, OH^-, H_3O^+, H^+, O_3, O^-, H*, O*, H_2*, O_2* тощо. Ці хімічно активні частинки забезпечують високі швидкості окислення металу водою. Крім того, за час одиничного імпульсу струму розряд розподіляється між безліччю гранул зернистого матеріалу, тобто в реакції одночасно бере участь значна кількість частинок, що підвищує продуктивність процесу. Оптимальні параметри процесу визначають, виходячи зі ступеня переробки матеріалу і мінімуму енергетичних витрат. Експериментальним шляхом встановлено, що для реактора з міжелектродним проміжком 50–70 мм і середнім розміром гранул 5–10 мм для оптимальних умов генерації водню необхідно підтримувати наступні режимні параметри: напруга на електродах реактора 400–600 В, амплітудне значення струму 1,5 кА, тривалість імпульсу струму 30–50 мкс, максимальна частота 2000 $с^{-1}$. Встановлено, що залежність виходу водню від амплітуди імпульсного струму і частоти близька до лінійної, при цьому зміна температури в діапазоні 20–60 °С практично не впливає на швидкість виходу водню. Зафіксовано, що при переробці алюмомагнієвих сплавів

АМГ-6 інтенсивність генерації водню в 1,5–1,8 рази вище в порівнянні з алюмінієм марки ХЧ. При використанні 1 кг алюмінію утворюється близько 1 $м^3$ водню і 2,6 кг гідроксиду алюмінію. Це забезпечує ступінь переробки алюмінію на рівні 0,87–0,95, а питомі енерговитрати не перевищують 3,5–4,2 кВт·год/$м^3$.

Інформація, отримана в процесі досліджень, є базовим матеріалом для подальшого вдосконалення режимних та конструктивних характеристик обладнання для реалізації комплексної електроерозійної технології отримання водню та побіжних комерційних продуктів.

3.3 Удосконалення технології отримання водню методом електролізу води

Сучасний рівень водневих технологій, які реалізуються, зокрема, в електрохімічних установках, створених в ІПМаш НАН України, дозволяє виробляти і накопичувати водень з високим тиском, що виключає використання компресорної техніки.

Електроліз води відрізняється від інших методів отримання водню простотою технологічної схеми, доступністю і дешевизною вихідної сировини. Разом з тим, основним недоліком електрохімічного методу отримання водню є його велика енергоємність. Тому актуальним завданням є розробка електрохімічних технологій генерації водню з мінімальними витратами електроенергії [80–83].

Серед закордонних фірм, що працюють в галузі електролізу води, таких як Proton Energy Systems Inc., HSSI Electrolyzer, H_2Gen Innovation Inc. тощо, найбільший обсяг продажів мають фірми, орієнтовані на лужні електролізери великої продуктивності. Значні успіхи щодо їх створення і реалізації наразі мають фірми Norsk Hydro Electrolysers (Норвегія), Stuart Energy Systems (Бельгія), Teledyne Inc. (США).

Генератори фірми Stuart Energy Systems (Бельгія)

продуктивністю до 120 нм^3 H_2 за годину складаються з двох блоків: джерела струму і самого електролізера. Вагові та масогабаритні показники значно нижче в порівнянні з електролізною технікою, що випускається в Росії, тому вони не вимагають будівництва окремих будівель, поставляються повністю зібраними у вигляді двох контейнерів. Аналогічні установки з дещо іншою елементної базою виробляє фірма Norsk Hydro Electrolysers.

Робота щодо впровадження електролізерів зазначених фірм на світовому ринку тільки починається. Як приклад можна навести використання електролізера Stuart Energy Systems продуктивністю 20 нм^3 H_2 за годину для охолодження турбогенератора, встановленого на одній з ТЕС.

Аналіз технологій свідчить, що лужний електроліз води залишається основним методом великомасштабного виробництва електролітичного водню. Однак результати досліджень і розробок останніх років показують, що електролізери з твердополімерним електролітом вже в близькій перспективі можуть стати серйозним конкурентом цієї технології. В лабораторних умовах розроблено електрохімічні комірки з ТПЕ, що забезпечують електроліз води з ККД більше 90 % (енерговитрати на рівні 3,9–4,0 кВт·год/м^3). Основні проблеми, які необхідно вирішити при створенні ефективних електролізерів з ТПЕ – зниження вартості мембранно-електродного блоку, збільшення ресурсу і масштабування процесу, тобто вихід на великі окремі модулі.

Наразі є більш 120 підприємств, що використовують електролізери, вироблені в Росії на ВАТ «Уралхіммаш» в період з 1983 по 1991 рр. Оскільки проектний термін служби електролізерів ВАТ «Уралхіммаш» не перевищує 10 років, практично всі електролізери морально та технічно застаріли і потребують реконструкції або заміни. Таким чином, вже сьогодні в нашій країні існує потреба у власному виробництві значних кількостей високоефективних і дешевих електролізерів.

Тільки для заміни застарілого та енергоємного обладнання

необхідно створити декілька тисяч нових апаратів різної продуктивності. Використання електролізерів зарубіжних фірм потребує великих інвестицій та в близькій перспективі практично нереально. У зв'язку з цим розробки вітчизняних електролізерів з енерговитратами на рівні 4 кВт·год/м^3 H_2, як з лужним, так і з твердополімерним електролітом стають особливо актуальними для розвитку водневих технологій в нашій країні.

У таблицях 3.8 і 3.9 наведено технічні характеристики промислових електролізерів типу ФВ [1].

Таблиця 3.8

Технічні характеристики електролізерів типів ФВ-500М, ФВ-250М

Найменування	ФВ-500М	ФВ-250М
Сила струму, що підводиться до електролізера, А	7800–8200	7800–8200
Напруга на електролізері, В	365	180,4
Робочий тиск, МПа	0,1	0,1
Робоча температура, °С	85±5	85±5
Продуктивність, м^3/год – за воднем – за киснем	 536 268	 260 130
Чистота газів, % – водню – кисню	 99,5 98,5	 99,5 98,5
Габаритні розміри, мм – довжина – ширина – висота	 13500 3660 6540	 7950 3640 6540
Маса електролізера, кг	101360	59420

З даних, представлених в табл. 3.8, випливає, що витрати електроенергії на одиницю продукції при електролізі істотно залежать від продуктивності установки. Як позитивний чинник треба зазначити великий (більш ніж дев'ятиразовий) діапазон регулювання споживаної потужності електролізної техніки. Крім того, зі зниженням навантаження збільшується еконо-

мічність виробництва водню, що є важливим аргументом на користь вибору електролізних установок як буферних систем регулювання навантаження енергоблоків ТЕС.

Таблиця 3.9

Енергетичні характеристики електролізера ФВ-500

Щільність струму, кА/м^2	Напруга на комірці, В	Продук-тивність за воднем, м^3/год	Питома витрата енергії постій-ного струму, кВт·год/м^3 (H_2)	Споживана потужність, кВт
0,5	1,77	100,8	4,31	434,5
1	1,89	201,6	4,61	929,4
1,5	2,00	302,4	4,80	1451,5
2	2,09	403,2	5,10	2056,3
2,5	2,18	503,4	5,31	2673,0
3	2,28	604,8	5,57	3368,7
3,5	2,33	705,6	5,76	4064,2

На рис. 3.20 представлено фрагмент торцевої частини електролізера ФВ-500М виробництва Уральського заводу хімічного машинобудування (м. Єкатеринбург, Росія).



Рис. 3.20. Загальний вигляд електролізера ФВ-500М

У таблиці 3.10 представлено дані щодо електролізної техніки, яка серійно випускається світовими виробниками.

Таблиця 3.10

Енергетичні характеристики електролізної техніки

Тип електролізера (країна-виробник)	Напруга на комірці, В	Витрата електроенергії на 1 м^3 (H_2), кВт·год	ККД електролізера, %
ФВ-500 (РФ)	2,2	5,3	55
СЕУ-20 (РФ)	2,05	4,9	60
Demag (ФРН)	2,05 1,88	4,9 4,5	60 65
De Nora (Італія)	2,0	4,9	60
Loncza (ФРН)	1,8	4,8	70

На рис. 3.21 зображено електролізери фірми LURGI продуктивністю 760 м^3/год водню, встановлені у виробничому приміщенні.



Рис. 3.21. Зовнішній вигляд електролізерів фірми LURGI

За кордоном з'явилися електролізери, які працюють під тиском, що відрізняються високою компактністю. Питомий об’єм електролізерів продуктивністю 4 т водню на добу різних фірм-виробників наводиться в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

Характеристики електролізерів продуктивністю більше 1500 м^3/год (H_2)

Фірма (виробник або розробник)	Питомий об’єм електролізера, м^3/т
Norsk Hydro (Норвегія)	75,0
Lurgi (ФРН)	34,0
University of Oklahoma (США)	2,9 – дослідні зразки
General Electric Co (США)	0,9 – дослідні зразки

У відомих моделях електролізерів зниження енерговитрат досягається шляхом використання металів платинової групи як електродів, а також складних і дорогих в технологічному виконанні іонообмінних мембран [84]. Це, в свою чергу, призводить до подорожчання устаткування, підвищення вимог до його обслуговування, зниження надійності та зменшення ресурсу. Зазначені недоліки можуть бути усунені при реалізації інноваційної технології електрохімічної генерації водню, заснованої на застосуванні електрокаталітичної конверсії із застосуванням як електродних матеріалів металів змінної валентності, що хімічно взаємодіють з киснем, який утворюється в процесі розкладання води.

Технологія виробництва водню високого тиску [85–90], яку розроблено в ІПМаш НАН України, складається з двох періодично повторюваних стадій окислювальних і відновлювальних реакцій за участю активної маси газопоглинаючого електрода. Принципову схему установки з електрохімічними комірками, які забезпечують реалізацію запропонованої технології, представлено на рис. 3.22.

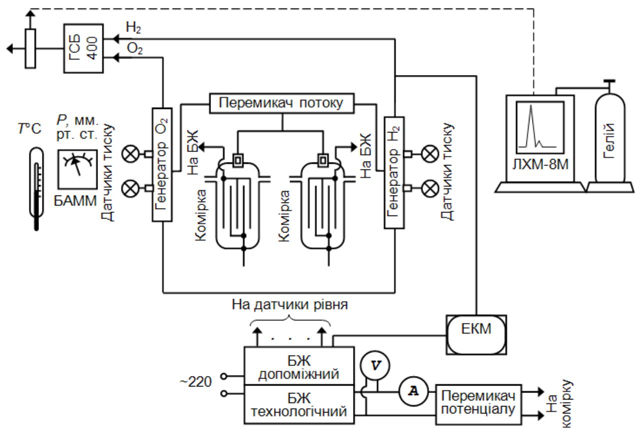


Рис. 3.22. Принципова схема установки з електрохімічною коміркою, що використовує газопоглинаючий електрод

Процес генерації водню починається з подачі на пасивний електрод від'ємного потенціалу. На цьому етапі газопоглинаючий активний електрод діє як анод. Реакція розкладання води відбувається з одночасним виділенням водню і кисню, при цьому водень виділяється на пасивному електроді в газоподібному вигляді, а кисень хімічно зв'язується активним електродом (накопичується у вигляді хімічної сполуки). Живлення електроенергією електролізної комірки синхронізовано з електромагнітним перемикачем потоку, в результаті чого водень виділяється при високому тиску і заповнює тільки водневу магістраль, не змішуючись з киснем. Первинне очищення від парів електроліту відбувається в сепараторі, який виконує функцію розділення газорідинного потоку на складові компоненти.

В процесі генерації газів електрохімічна реакція розкладання води перебігає з ростом напруги на катодно-анодній парі електродів (рис. 3.23). Управління електрохімічними процесами подачі газів споживачеві здійснюється на основі даних про зміну вольтамперних характеристик процесу, встановлених експериментальним шляхом і використовуваних в

системі автоматичного управління. При досягненні напруги заданого рівня здійснюється перемикання полярності з одночасним включенням електромагнітного клапана, що забезпечує подачу газового потоку в відповідну магістраль. В результаті пасивний електрод стає анодом, а активний електрод стає катодом. На пасивному електроді відбувається виділення газоподібного кисню, а на катоді йде відновлення воднем активної маси газопоглинаючого електрода.

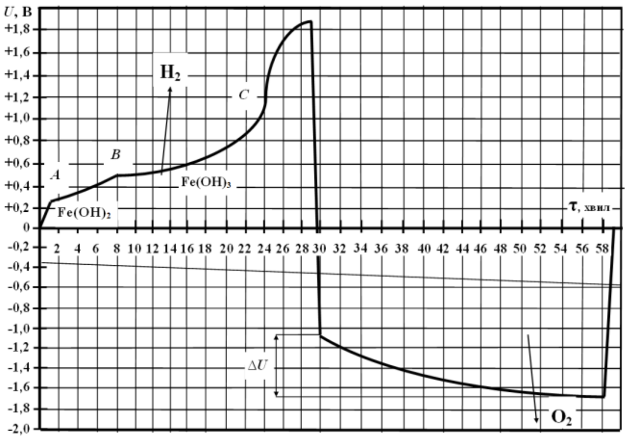


Рис. 3.23. Циклограма зміни напруги виділення водню і кисню при електролізі (щільність струму *I* = 200 А/м^2)):

A–*B* – робоча область напівциклу;

B–*C* – область роботи з додатковими енерговитратами;

Δ*U* – перенапруження при відновленні активної маси

При досягненні заданої величини напруги, яка використовується як параметр, що керує тривалістю процесу виділення кисню, відбувається перемикання полярності електродів і цикл повторюється.

При використанні як газопоглинаючий електрод матеріал зі змінною валентністю (наприклад, губчасте залізо), що хімічно зв'язує кисень, робочий процес в області *A*–*B* (рис. 3.23) відповідає реакції

$$Fe + 2OH <=> Fe(OH)_2 + 2e. \qquad (3.15)$$

При тривалій роботі відбувається більш глибоке окислення електродної маси

$$Fe(OH)_2 + OH <=> Fe(OH)_3 + e. \qquad (3.16)$$

Область *B-C* циклограми зміни електродного потенціалу при електрохімічному отриманні водню і кисню на напівциклі виділення H_2 (рис. 3.23) відповідає переходу Fe(II) в Fe(III), а напівцикл виділення O_2 відповідає електрохімічному відновленню гідроксидів заліза.

На підставі результатів експериментальних досліджень встановлено, що для отримання водню з низькими енерговитратами доцільно використовувати процес, що відповідає пологій області *A–B* з утворенням $Fe(OH)_2$ (реакція (3.15)). Далі гідроксид заліза (при глибокій проробці, область *B-C*) переходить у $Fe(OH)_3$ (реакція (3.16)), наявність якого в активній масі газопоглинаючого електрода призводить до додаткової витрати електроенергії. Тому для зниження витрат енергії при генерації водню необхідна оптимізація режимів роботи електрохімічної комірки. Одним з методів, що дозволяють знизити питомі витрати електроенергії на виробництво водню в генераторі високого тиску, є кероване обмеження діапазону зміни напруги в електрохімічній реакції, що відповідає найбільш пологим ділянкам характеристики (*A–B* та *B–C*).

Для реалізації запропонованої технології розроблено та захищено патентами України [91–104] конструкції основних елементів електролізної техніки та технологічні схеми, що забезпечують їх ефективну взаємодію. Деякі з них представлено на рис. 3.24–3.26.

На рис. 3.24 позначено: *1* – корпус; *2* – пакети електродів; *3* – пасивні електроди; *4* – активні електроди; *5*, *6* – струмо-

підводи; *7, 8* – несучі струмопровідні каркаси; *9, 10* – нарізні з’єднання; *11* – струмопровід; *12* – кришка.

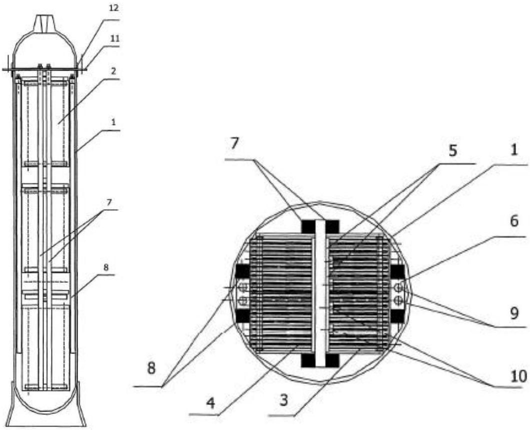


Рис. 3.24. Пристрій для одержання водню і кисню високого тиску [99]:

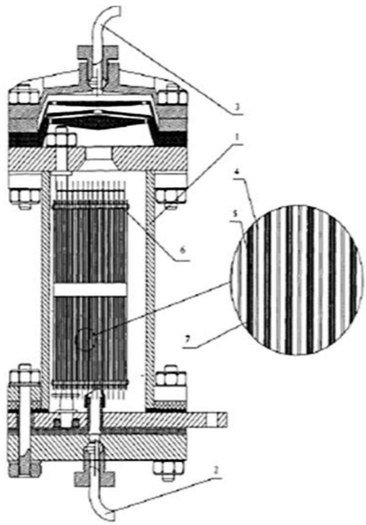


Рис. 3.25. Пристрій для одержання водню високого тиску [94]

Позначення на рис. 3.25 наступні: *1* – корпус; *2* – підвідний патрубок; *3* – відвідний патрубок; *4* – катодні пластини; *5* – анодні пластини; *6* – діелектричні пружні на стиск ізолюючі вставки; *7* – шари з пористої активної маси.

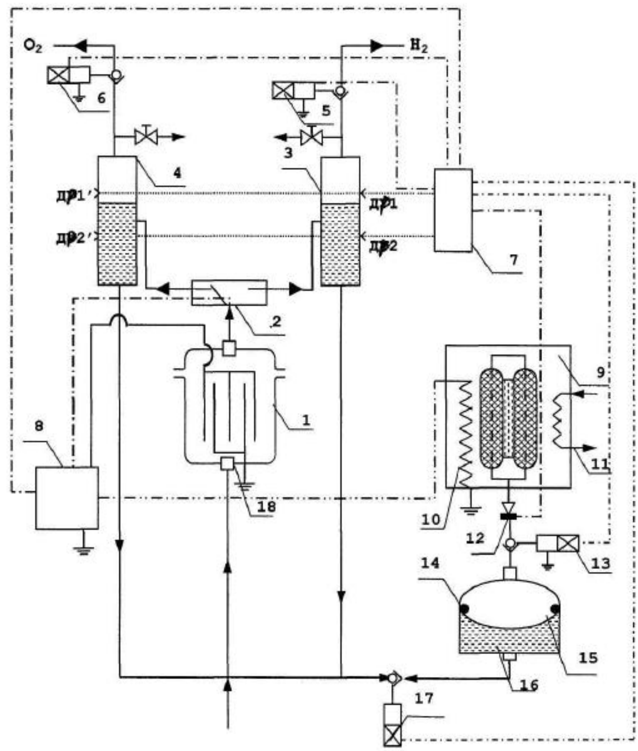


Рис. 3.26. Електролізна установка для одержання водню і кисню високого тиску [102]: *1* – електролізер; *2* – перемикач потоків; *3* – водневий сепаратор; *4* – кисневий сепаратор; *5, 6* – електромагнітні клапани; *7* – блок керування; *8* – блок живлення; *9* – термосорбційний компресор; *10* – нагрівач; *11* – охолоджувач; *12* – датчик тиску; *13, 17* – електромагнітні клапани; *14* – витискувальна ємність; *15* – гнучка перегородка; *16* – рідинна порожнина; *18* – вхідний штуцер

На підставі отриманих результатів розроблено конструкцію електродної збірки на основі безмембранних катодно-анодних пар (08Х18Н10Т-Fe, див. рис. 3.27), що забезпечують отримання водню з тиском 15,0 МПа при енергоспоживанні, не перевищуючому 3,9–4 кВт·год/м^3.



Рис. 3.27. Безмембранний електродний пакет для електролізера високого тиску

Застосування оригінальної електролізної технології в порівнянні з традиційними електролізерами забезпечує наступні переваги:

– зниження енерговитрат при виробництві цільових продуктів на 10–15 % в порівнянні з існуючими аналогами (питоме енергоспоживання становить 3,8–4,1 кВт·год при генерації 1 м^3 водню і 0,5 м^3 кисню);

– система забезпечує генерацію газів з тиском, що обмежений лише міцністю конструкції корпусних елементів;

– відсутність розділових мембран підвищує надійність і безпеку експлуатації системи;

– в електрохімічному генераторі водню і кисню високого тиску не використовуються рідкоземельні метали та метали платинової групи, за рахунок чого зменшується вартість ос-

новного обладнання, яке підвищує його конкурентоспроможність на ринку технічних засобів для отримання водню;

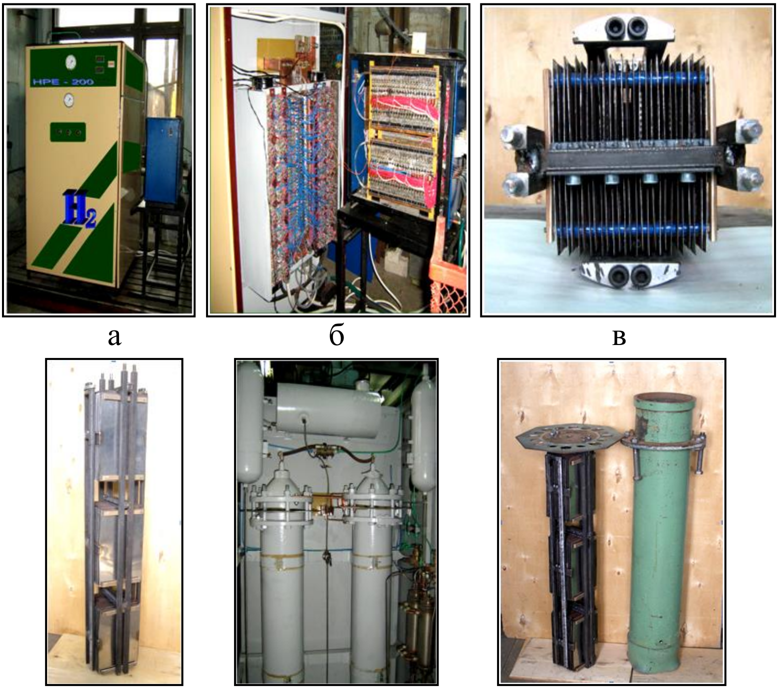
– не використовуються механічні компресори для стиснення водню при його подачі в буферну систему акумулювання енергії, що виробляється в вітрових енергетичних установках (ВЕУ).

Важливою характеристикою, що визначає дизайн і вартісні показники електролізних систем, є рівень тисків газів, які генеруються. Аналіз параметрів і техніко-економічних показників електролізної техніки свідчать про те, що зі збільшенням робочого тиску понад 15,0–20,0 МПа різко зростають капітальні та експлуатаційні витрати на системи генерації водню. На рис. 3.28 показано загальний вигляд і конструкції окремих елементів експериментального зразка електролізера високого тиску продуктивністю 1 м^3/год H_2, а на рис. 3.29 наведено орієнтовні дані виробничих витрат ($В_в$) на створення електролізерів і відповідної інфраструктури, що забезпечує їх безпечну роботу, а також експлуатаційні витрати ($В_е$).

З наведених даних випливає, що при значенні робочого тиску понад 20,0 МПа спостерігається істотне зростання вартості обладнання, обумовлене переходом на інші конструкційні матеріали та набагато більш складні технічні рішення, які вимагають більш дорогих комплектуючих виробів (запірна та регулююча апаратура, струмовводи, циркуляційні та подаючі насоси та інші елементи). Крім того, посилюються вимоги до розміщення і умов експлуатації, що призводить до більш дорогого варіанту будівельних конструкцій при спорудженні приміщень, в яких розміщується електролізна техніка.

Оцінюючи сумарні витрати на створення і експлуатацію електролізної техніки, можна зробити висновок, що для широкого використання достатній рівень тисків 10,0–20,0 МПа, який може бути забезпечений за допомогою спеціальних електролізерів, що працюють за технологією ІПМаш НАН України. У технологічних схемах, які потребують більш високого тиску,

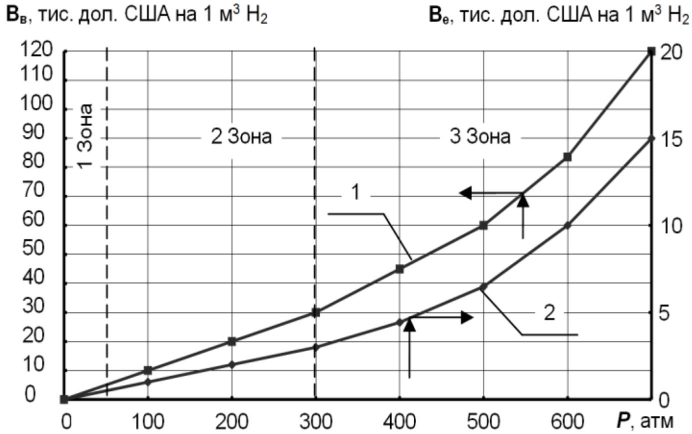
доцільно застосовувати комбіновані варіанти технологічної схеми, що включають «електролізер – компресор – споживач». Причому для тиску приблизно 50,0 МПа можна з успіхом застосувати не механічні компресори, а металогідридні термосорбційні установки, які використовують для стиснення водню енергію в формі теплоти відносно низького температурного потенціалу (до 450 °С), що підвищує надійність, безпеку і економічність технології компримування [105, 106].



а б в

г д е

Рис. 3.28. Загальний вигляд і конструкція окремих елементів експериментального зразка електролізера високого тиску продуктивністю 1 м^3/год H_2: а – загальний вигляд; б – електронна система керування; в – електродний пакет; г – електродна збірка; д – реакторний відсік; е – електродна збірка та корпус реактора



.* *Для визначення капітальних витрат показник лівої шкали графіка множиться на продуктивність установки за воднем;*
** *Для визначення експлуатаційних витрат показник правої шкали графіка множиться на продуктивність установки за воднем*

Рис. 3.29. Вартісні показники створення та експлуатації системи генерації водню в залежності від рівня тиску в електролізері: *1* – капітальні витрати, віднесені до питомої продуктивності (1 м^3 водню за годину)*; *2* – питомі експлуатаційні витрати**

Грунтуючись на результатах проведеного аналізу, робочий рівень тиску в проектованій системі трансформації енергії доцільно обмежити значенням 20,0 МПа. Апробовані при створенні електролізерів різної продуктивності конструкція і технічні рішення можуть бути адаптовані для роботи в рамках технологічних схем автономних сонячних енергоустановок. Для передачі енергії у вигляді водню і кисню в автономний парогенератор необхідно передбачити буферну систему накопичення водню.

Задана енергоємність у 12 МВт·год газобалонної системи, що використовується як буферний накопичувач енергії, може бути забезпечена за рахунок акумулювання ~4,0·10^3 нм^3 водню (при теплотворній здатності водню 10,8 МДж/м^3). При модуль-

ній конструкції системи зберігання водню, базовим елементом якої обрано ємність (ГОСТ 12247-80) v = 1,0 м^3 та p = 20,0 МПа, кількість елементів, що забезпечують акумулювання необхідної ємності енергії, складе 28 одиниць. Розроблений варіант конструкції системи зберігання у вигляді послідовно-паралельно з'єднаних модулів передбачає їх компонування в чотири ряди по сім модулів. Схема розміщення елементів системи зберігання ємністю $4{,}0 \cdot 10^3$ нм^3 водню представлена на рис. 3.30.

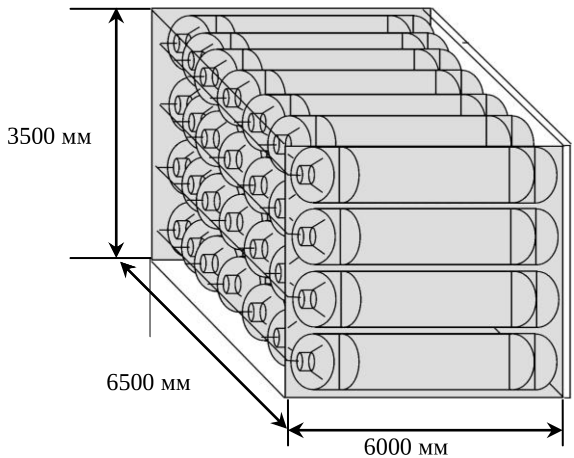


Рис. 3.30. Схематичне зображення газобалонної системи зберігання водню енергоємністю 12,0 МВт·год

Для заповнення воднем зазначеної системи зберігання пропонується електролізна установка продуктивністю 220,0 м^3/год водню. Для неї розроблено варіант технологічної схеми електролізера блочно-багатомодульного виконання, перевагою якого в порівнянні з одномодульним варіантом є:

– відносно низька маса електролізної комірки (модуля) і, відповідно, простота проведення монтажно-складальних робіт при виконанні профілактичних та ремонтних процедур;

– можливість відключення окремої паливної комірки в разі виникнення позаштатної ситуації, що підвищує ремонтопри-

датність обладнання.

Технічне опрацювання конструкції корпусу електролізної комірки, виконаної з ємностей, аналогічних тим, які були використані в буферній системі зберігання, показало, що модуль може забезпечити продуктивність ~6 м^3/год водню. У цьому випадку кількість модулів, необхідних для забезпечення продуктивності електролізера в 220,0 м^3/год складає 40 одиниць (система забезпечує можливість перенавантаження за споживаною від ВЕУ електричною потужністю до 10 %). Схему компоновки блоку модулів, що складаються з чотирьох електролізних комірок (всього їх має бути 10), наведено на рис. 3.31, де позначено наступні позиції: *1* – плунжерний насос подачі дистильованої води; *2* – зливний вентиль для дистиляту; *3* – ємність для дистиляту; *4* – заливна горловина, *5* – сепаратори; *6* – електролізна комірка; *7* – перемикач газового потоку; *8* – газові магістралі; *9* – зворотний клапан H_2; *10* – зворотний клапан O_2; *11* – манометр H_2; *12* – манометр O_2; *13* – вольтметр; *14* – амперметр; *15* – блок живлення і управління; *16* – фундамент; *17* – зливний вентиль електроліту; *18* – зворотний клапан для дистиляту.

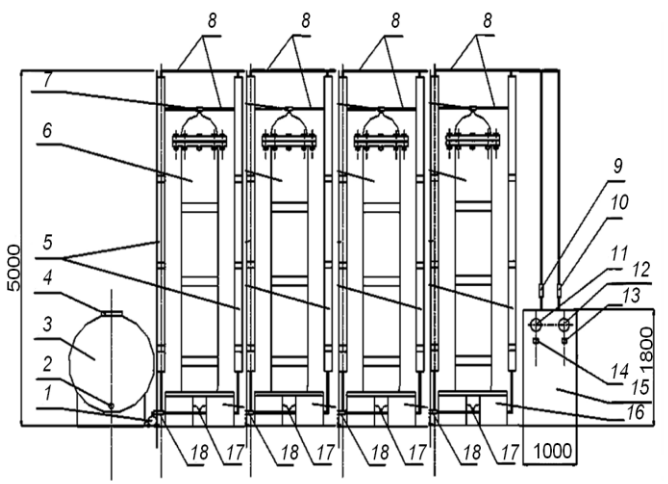


Рис. 3.31. Принципова схема електролізера високого тиску

В табл. 3.12 наведено основні техніко-економічні характеристики зразків електричного обладнання, виготовленого в ІПМаш НАН України, зовнішній вигляд яких представлено в табл. 3.13.

Таблиця 3.12

Основні техніко-економічні показники створених в ІПМаш НАН України зразків електролізерів

Параметр	Електролізер				
	ВДМ-0.001-3	ЕВТ-0.02-150	ЕВТ-0.25-150	ЕВТ-0.5-150	ЕВТ-0.5-150
Продуктивність за H_2, $м^3$/год	0,001	0,02	0,25	0,5	1,0
Продуктивність за O_2, $м^3$/год	0,0005	0,01	0,125	0,25	0,5
Чистота H_2, %	99,98				
Чистота O_2, %	99,95				
Робочий тиск газів, що генеруються, МПа	0,1–15				
Споживана потужність на 1 $м^3$ водню, кВт·год	3,9–4,0				
Витрата води на 1 $м^3$ водню, кг	0,84 ± 0,02				
Якість живильної води	дистилят за ГОСТ 6709-72				
Габаритні розміри, м	0,6×0,6××1,0	0,6×0,8××1,0	0,8×0,8××1,85	1,0×1,0××1,85	2,0×1,0××1,85
Вага, кг	50	250	350	600	1200
Позиціонування установки	вертикальне розташування				
Діапазон робочих температур, К	280–393				

Таблиця 3.13

Зразки електролізного обладнання, виготовленого в ІПМаш НАН України

Загальний вигляд			
Назва	ВДМ-0.001-3 (виставково-демонстраційна модель електролізера високого тиску продуктивністю 0,001 м^3 водню на годину, з робочим тиском 0,3 МПа)	ЕВТ-0.02-150 (електролізер високого тиску продуктивністю 0,02 м^3 водню на годину, з робочим тиском 15,0 МПа)	ЕВТ-0.25-150 (електролізер високого тиску продуктивністю 0,025 м^3 водню на годину, з робочим тиском 15,0 МПа)
Поверхня комірки, м^2	0,07	0,9	2,7

Загальний вигляд		
Назва	ЕВТ-0.5-150 (електролізер високого тиску продуктивністю 0,5 м^3 водню на годину, з робочим тиском 15,0 МПа)	ЕВТ-1.0-150 (електролізер високого тиску продуктивністю 1,0 м^3 водню на годину, з робочим тиском 15,0 МПа).
Поверхня комірки, м^2	5,4	10,8

При контейнерному розміщенні електролізера об'єм приміщення для монтажу генератора водню складе ~100 м^3 (рис. 3.32).

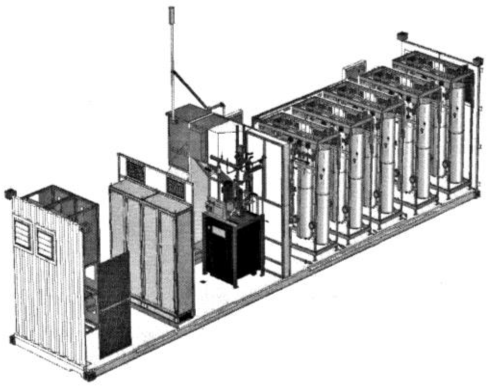


Рис. 3.32. Компоновка електролізної установки в контейнерному виконанні

На рис. 3.33 вказано зону найбільш доцільного використання електролізної техніки, що реалізує електрохімічну техно-

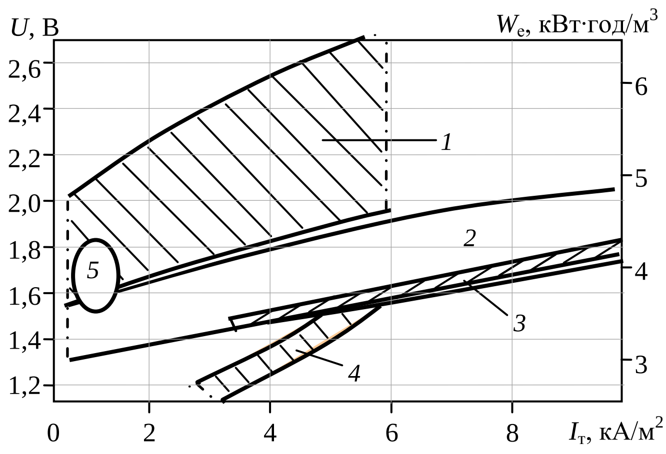


Рис. 3.33. Вольтамперні характеристики існуючих і перспективних промислових електролізерів

логію отримання водню і кисню високого тиску, яку розроблено в ІПМаш НАН України. Позначки на рис. 3.33 наступні: *1* – сучасні промислові електролізери: ФВ, СЕУ (Росія), Weuder Model, De Nora (Італія), Norsk (Норвегія), Stuart Imet (Бельгія), Teledyne (США), Loncza, Demag (ФРН); *2* – перспективні лужні електролізери (363–413 К; 0,1–2 МПа): Hamilton Sunsdstranl (США), Proton Energy Systems Inc (США), H-tec (ФРН), РНЦ «Курчатовський інститут» (Росія); *3* – електролізери з твердополімерним електролітом (423 К; 0,1 МПа): Matsushita Electric Works Ltd, Fuji Electric Co Ltd (Японія), Norwegian University of Science and Technology (Норвегія), David Systems and Technology (Іспанія); *4* – високотемпературні електролізери (1373 К; 0,1 МПа): General Electric Co (США), Brown Boveri (Швейцарія); *5* – електролізер з газопоглинаючим електродом (353–423 К; 15 МПа): ІПМаш НАН України (Україна).

Глава 4 ТЕРМОГАЗОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЮ В ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВКАХ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇХ ЕФЕКТИВНОСТІ

4.1. Акумулювання водню при використанні відновлюваних джерел енергії

Україна розташована в геокліматичній зоні, яка має значний потенціал відновлюваних енергетичних ресурсів, в першу чергу вітро- і геліоенергетичних джерел енргії. Однак, розширення масштабів їх використання вимагає вирішення питань, пов'язаних з безперервним забезпеченням енергопостачання споживачів. Вирішення цієї проблеми може бути знайдено шляхом використання розробленої в ІПМаш НАН України електрохімічної технології отримання водню і кисню при використанні енергії сонця та вітру як первинних джерел.

В результаті обробки та узагальнення інформації, отриманої в процесі експериментальних досліджень, сформовані науково-технічні принципи створення електрохімічних водневих акумуляторів енергії та запропоновано шляхи оптимізації їх роботи на змінних режимах, характерних для реальних умов експлуатації енерготехнологічних комплексів на базі ВЕУ.

На завершальному етапі були проведені роботи, спрямовані на розробку, проектування і оптимізацію конфігурації електролізерів, виготовлення та монтаж компонентів енерготехнологічного комплексу (ЕТК), створення спеціалізованої системи керування, а також оснащення її відповідним програмним забезпеченням для оптимізації режиму роботи ЕТК. Ідея ЕТК полягає в комбінації та уніфікації функціональної взаємодії складових елементів. Наукові і технологічні підходи щодо створення ЕТК були опубліковані в [1]. Випробування ЕТК були здійснені як в лабораторних, так і в реальних природно-кліматичних умовах. Отримані результати повністю підтвер-

дили заявлені дані, а також працездатність всіх елементів ЕТК в процесі тривалих випробувань.

ЕТК складався з первинних приймачів енергії (ВЕУ, фотоелектричних панелей (ФП)), дистилятора з геліоколектором, генератора водню і кисню (електролізера), системи зберігання стиснених газів, паливного елемента. ЕТК оснащено інформаційною системою керування і відповідними вимірюючими датчиками для збору й обробки даних про робочі параметри процесів, що реалізуються в основних елементах комплексу.

Основна ідея, що покладена в основу ЕТК, – це здатність споживання і переробки некондиційної поновлюваної енергії. Нерегулярний потік первинної енергії, одержуваної від ВЕУ або ФП, використовується в електролізері, принцип роботи якого було описано вище. Важливою характеристикою електролізера високого тиску є те, що в якості електроживлення може бути використана некондиційна електрична енергія. Очевидно, що такий підхід є найкращим для створення автономних електростанцій невеликої та середньої потужності. Розроблений ЕТК може розглядатися як автономна станція отримання водню.

ВЕУ, як складовий елемент ЕТК, може застосовуватися в періоди зі швидкістю вітру від 3 м/с і більше. Залежність потужності генератора від швидкості вітру, яка визначена експериментально, представлена на діаграмі (рис. 4.1) [1]. На рис. 4.2 наведено загальний вигляд ВЕУ, яку встановлено на даху адміністративної будівлі.

У схему ЕТК як приймачі сонячної енергії були включені фотоелектричні панелі виробництва фірми «SOLAR KW» максимальною потужністю 0,5 кВт (показано на рис. 4.3).

Енергія, що генерується, подається на електролізер для розщеплення води на водень і кисень. У проекті використано електролізер з активними електродами і оригінальною системою керування процесами зі споживаною потужністю ~0,5 кВт і робочим тиском 15,0 МПа. Робочий цикл електролізера оптимізований за тривалістю процесу виділення кожного з газів.

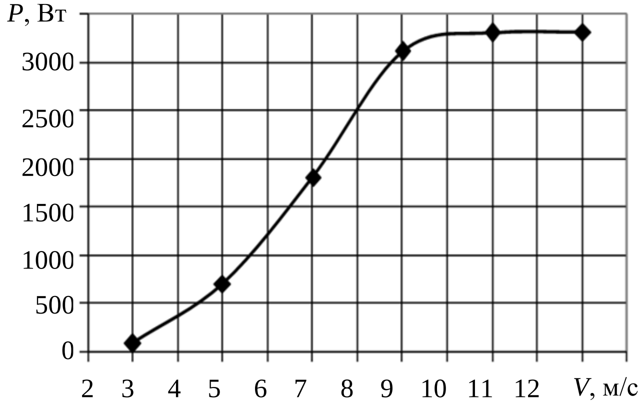


Рис. 4.1. Залежність потужності на виході ВЕУ від швидкості вітру



Рис. 4.2. Вітрогенератор на даху будинку



Рис. 4.3. Панель сонячних батарей загальною потужністю 0,5 кВт

На рис. 4.4 наведено схему енерготехнологічного комплексу для виробництва екологічно чистих енергоносіїв і субпродуктів.

Випробування проводилися на рівнях 25, 50, 75 і 100 відсотків від максимального споживання енергії. Електролізер оснащено електричним трансформатором для узгодження з генератором ВЕУ. Експериментально отримані кількості водню і кисню склали відповідно 0,52 м^3 і 0,26 м^3, питома витрата енергії на отримання водню склала ~4,9 кВт/м^3. Домішки кисню

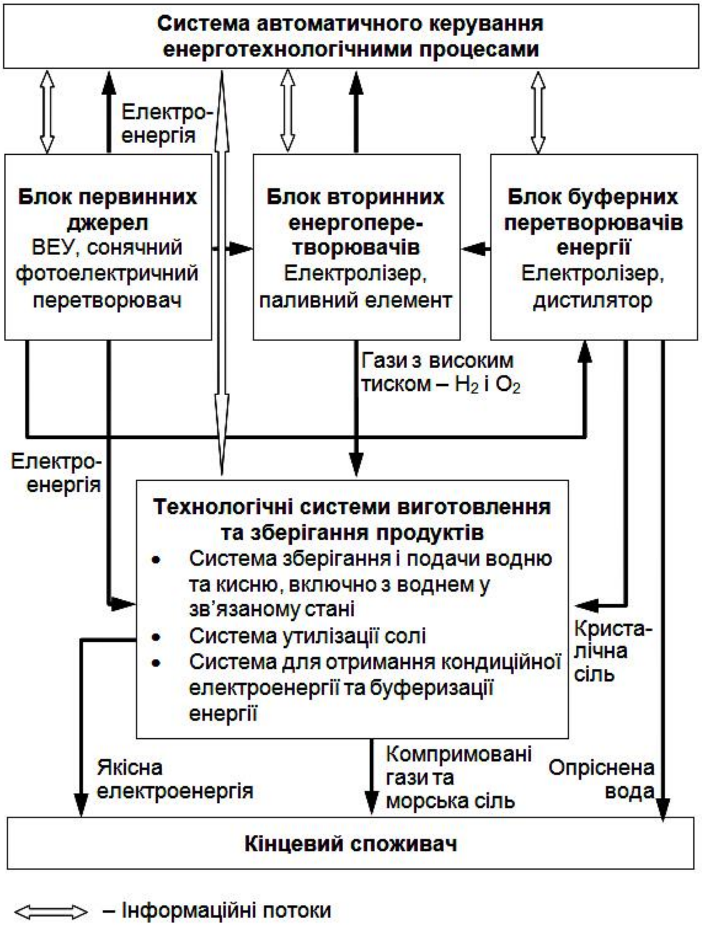


Рис. 4.4. Схема енерготехнологічного комплексу для виробництва екологічно чистих енергоносіїв і субпродуктів

у водні були на рівні 0,04–0,06 % об., а домішки водню у кисні становили 0,08–0,1 % об. Експериментально встановлена тривалість адаптації системи електролізера до показників вихідної енергії, що постійно змінюється (динамічні властивості електролізера), становить 60–180 с (рис. 4.5).

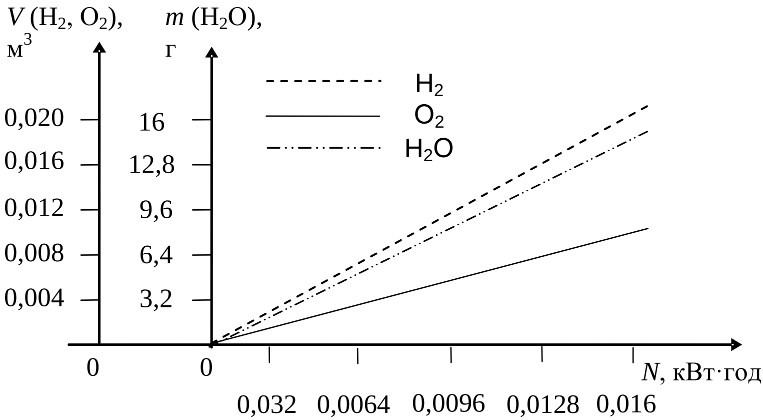


Рис. 4.5. Електролізер та його вихідні характеристики

Для генерації електричної енергії згідно графіку споживача було використано водень, акумульований за рахунок роботи вітроагрегату. З цією метою до складу енерготехнологічного комплексу було включено водень/повітряний паливний елемент потужністю 0,4 кВт виробництва канадської фірми «ASTRI ENERGI Inc.» (рис. 4.6).



Рис. 4.6. Водень/повітряний паливний елемент потужністю 0,4 кВт

Дистилятор (споживає 3 кВт) для опріснення морської води і води з високим вмістом солі з підземних джерел є одним із споживачів енергії та складовим елементом ЕТК. В основу його роботи покладено принцип «миттєвого скипання». Дистилюючий модуль застосовується як складовий елемент ЕТК, а також як окремий об'єкт із можливим енергопостачанням від традиційних джерел енергії. Принципову схему дистилятора було докладно описано в [2]. Під час теплової перегонки відбувається повна демінералізація і стерилізація води. Отримана таким чином вода може бути використана для технічного водопостачання, дистильована вода частково подається в електролізер, а морська сіль може бути направлена, наприклад, у фармацевтичну промисловість. На рис. 4.7 наведено схематичну діаграму опріснювача.

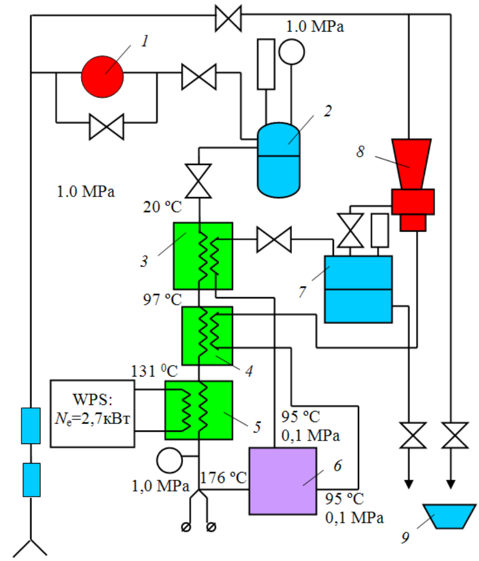


Рис. 4.7. Схематична діаграма опріснювача:
1 – насос; *2* – гідроакумулятор; *3, 4* – теплообмінники; *5* – електронагрівач; *6* – розширюючий пристрій; *7* – ємність для дистилята; *8* – ежектор; *9* – лоток

На основі термодинамічних розрахунків дистилятора води (рис. 4.8) було обрано і підтверджено експериментально наступні параметри:

– потужність електричного нагрівача N_e = 2,7 кВт;

– потужність приводу насоса, що живиться електричною енергією, яка отримана від паливного елемента або сонячної батареї N_p = 0,2 кВт;

– параметри води на вході в камеру скипання P = 1,0 МПа, T_w = 176 ºС;

– масова витрата морської води на вході $G_w = 14 \cdot 10^{-3}$ кг/с;

– продуктивність за дистильованою водою G_S = = $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ кг/с, з яких $0{,}14 \cdot 10^{-3}$ кг/с передається в систему електролізу води.



Рис. 4.8. Дистиллятор води в зборі з сонячним колектором для підігріву морської води

Питома енергія на отримання дистильованої води складає N_{sp} = 0,379 кВт·год/л (теоретична оцінка процесу для двох стадій очищення).

На підставі отриманих результатів була розроблена технічна документація для створення автономних станцій, що

перетворюють первинну енергію вітру в екологічно чистий енергоносій водень і супутній продукт кисень шляхом електролітичного розкладання опрісненої води. Базовим агрегатом автономної станції була вітроелектрична установка потужністю ~200 кВт, яка забезпечувала роботу станції, починаючи з малих швидкостей вітру (менше за ~2,5 м/с). Спрощення конструкції ВЕУ було досягнуто на основі розробки принципово нової конструкції поворотних лопатів з оптимізованою ваговою і аеродинамічною асиметрією, що дозволило використовувати діючі на такі лопаті відцентрові, аеродинамічні та врівноважуючі сили для регулювання кута їх повороту, що особливо важливо для забезпечення надійної та безпечної роботи в умовах інтенсивного вітрового навантаження.

На рис. 4.9 представлено основні складові обладнання енерготехнологічного комплексу.

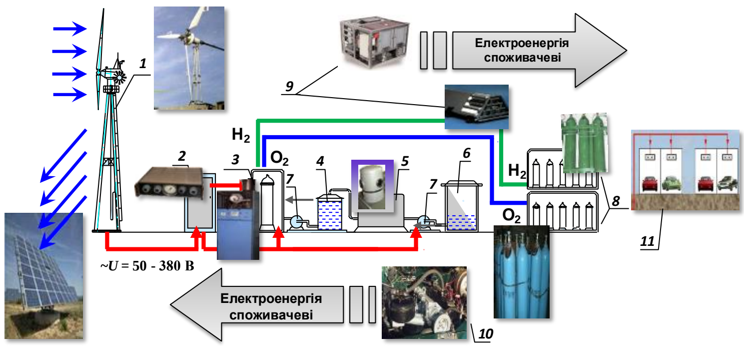


Рис. 4.9. Принципова схема автономного вітроводневого енерготехнологічного комплексу для заправки автотранспорту: *1* – вітроелектрична турбогенераторна установка; *2* – система електроперетворення і керування; *3* – електролізер високого тиску; *4* – бак для опрісненої води; *5* – опріснювальний блок; *6* – бак вихідної води; *7* – насос; *8* – накопичувальні ємності для водню і кисню; *9* – металогідридна система для тривалого зберігання і стиснення водню; *10* – водневий двигун

Для забезпечення ефективного функціонування технологічної схеми до складу комплексу необхідно включити додаткові елементи:

– вузол подачі води в електролізер;

– пристрій корекції параметрів електричного струму, що виробляється генератором;

– сосуди високого тиску для збору продуктів електролізу;

– пристрій керування експериментальним зразком енерготехнологічного комплексу.

Результати проведених експериментальних досліджень режимів роботи енерготехнологічного комплексу представлено в табл. 4.1 [3].

Таблиця 4.1

Основні характеристики роботи енерготехнологічного комплексу на різних режимах експлуатації

Основні характеристики комплексу	Режими роботи генератора				
	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
Витрати потужності, кВт·год	40	80	120	160	200
Маса дистиляту, кг	8,2	16,5	24,7	32,9	41,2
Об’єм H_2, $м^3$	9,76	19,52	29,26	39,0	48,78
Об’єм O_2, $м^3$	4,88	9,76	14,63	19,5	24,39

Важливою складовою забезпечення надійної та ефективної роботи енерготехнологічного комплексу є синхронізація роботи ВЕУ і системи генерації газів. Отримані дані про конструктивні рішення електролізної техніки і особливості її експлуатації в технологічних схемах дозволили розробити оригінальні алгоритми автоматичного керування основними елементами системи і створити технічну базу для його реалізації.

На рис. 4.10 представлено співставлення габаритів електролізної установки і системи керування з габаритами опорної

щогли вітроагрегата потужністю 500 кВт, що має в основі діаметр 4,9 м.



Рис. 4.10. Розміщення електролізної установки при компонуванні вітроводневого накопичувача енергії

На підставі викладеної інформації можна зазначити, що буферна воднева система, яка складається з електролізера і системи зберігання водню, органічно вписується в енерготехнологічну схему ВЕУ, забезпечуючи вирішення проблеми подачі енергії споживачеві у період відсутності вітру. Враховуючи тенденції до поширення використання водню як екологічно чистого палива в автомобільній техниці, перспективними вважаються енерготехнологічні схеми автономних водневих автозаправних станцій на базі використання відновлюваних джерел енергії.

Цілком очевидно, що для експлуатації водневих автомобілів в масовій кількості необхідно створення водневої заправної інфраструктури. Тому цей напрям розвитку еколо-

гічно чистої енергетики знаходиться під пильною увагою компаній, які мають намір здійснити широку комерціалізацію водневих автомобілів.

В Німеччині інтенсивно накопичується технічний і комерційний досвід проектування, будівництва і експлуатації водневих систем для обслуговування автомобільного транспорту.

У жовтні 2002 р в Берліні було відкрито першу водневу заправну станцію для обслуговування наземного транспорту як рідким, так і стиснутим газоподібним воднем. Забезпечення рідким воднем взяла на себе фірма «Linde», для зберігання на станції використовується охолоджувальна цистерна об'ємом 18 $м^3$ і відповідний трубопровід. Газоподібний водень виробляється в мембранному електролізері високого тиску американської компанії «Hogen» і зберігається в балонах з тиском 25,0 МПа. Водневі автозаправки створено в аеропорту Мюнхена, в Гамбурзі, Оберсдорфі і в індустріальній зоні Брунтал-норд поблизу Мюнхена.

Ця мережа автозаправних станцій є складовою проекту ЄС, в результаті якого всі міські автобуси будуть переведені на водень протягом декількох років спочатку в Берліні, а потім в Копенгагені і Лісабоні. Автобуси для цих ліній вироблятиме фірма «MAN». Фінансування німецьких проектів зі створення водневої автозаправної інфраструктури здійснюється на пайових засадах урядами земель і інвесторами.

При розробці різних сценаріїв реалізації програми виробництва та використання водню на автомобільному транспорті було представлено розрахунки вартості інфраструктури, виходячи з того, що в Європі до 2030 р. має бути 6,0 млн. водневих автомобілів, для обслуговування яких необхідно побудувати 2800 заправних станцій. Вважається, що для створення водневої інфраструктури в Європі необхідно залучити 3,5 млрд. €.

В останні роки Китайська Народна Республіка увійшла до групи країн-лідерів в області водневої економіки. Компанія

«Ballard Power Systems» спільно з Шанхайською компанією «Fuel Cell Vehicle Powertain Co., Ltd.» розробляють транспортні засоби на паливних елементах. Відповідно до державної програми з будівництва водневих заправних станцій для автомобілів і автобусів з паливними елементами в Шанхаї буде побудовано 10 заправних станцій з подальшим поширенням цієї мережі на інші регіони.

4.2. Перспективи використання водню в паротурбінних установках ТЕС для покриття пікових навантажень в енергосистемі

Водень є вторинним енергоносієм, тому на його одержання витрачається енергія первинних енергоресурсів (вугілля, ядерна, сонячна енергія та ін.) [4, 5]. Внаслідок цього при використанні водню в процесах виробництва енергії для кінцевих споживачів по суті реалізується термодинамічний цикл перетворення енергії первинного енергоджерела. Теоретична ефективність процесів перетворення енергії з використанням водню визначається термодинамікою таких циклів [6]. Розглянемо деякі загальні термодинамічні аспекти використання водню в енергетиці, а також найбільш перспективні шляхи їхньої реалізації із застосуванням існуючої та розроблюваної зараз техніки. Як ми вже відзначали, водень є проміжним енергоносієм, його одержують із водневовміщуючої природної сировини з певними витратами енергії. Аналіз ефективності процесів його одержання і використання як енергоносія може бути проведено із застосуванням постулатів першого та другого законів термодинаміки.

З огляду на практичну невичерпність води як вхідного ресурсу для одержання водню розглянемо ефективність ендотермічної реакції термічного розкладання води

$$H_2O = H_2 + 1/2\ O_2. \qquad (4.1)$$

Енергія Гіббса цієї реакції позитивна (ΔH_{293} = 237,4 кДж на 1 моль H_2). Аналіз процесу одержання водню з позицій другого закону термодинаміки дає відповідь на питання: скільки роботи (енергії) потрібно витратити на одержання певної кількості водню і скільки роботи (енергії) можна одержати за рахунок його повторного використання, При одержанні водню з води за реакцією (4.1) ексергія H_2O за нормальних температури та тиску дорівнює нулю. Нульовою також є ексергія O_2. Отже, для здійснення реакції (4.1) в ідеальному варіанті до системи необхідно підвести ексергію, що дорівнює ексергії водню $E^0(H_2)_{293}$ = 237,4 кДж на 1 моль H_2 або 2,95 кВт·год на 1 м^3 H_2. Якщо реакція (4.1) здійснюється шляхом електролізу, ця кількість ексергії дорівнює кількості витраченої електроенергії. Реальні витрати ексергії повинні бути, зрозуміло, більші за рахунок неідеальності відповідних процесів. У загальному випадку для одержання водню з води повинна бути витрачена робота, що дорівнює

$$L_{розк} = E^0(H_2)_{293} / \eta_{розк},$$

де $\eta_{розк}$ – ККД процесу розкладання (електролізу) води.

Наведена вище величина $E^0(H_2)_{293}$ відноситься до нормальних температури T^0 (293 К) та тиску p^0 (0,1 МПа). Якщо розкладання води (електроліз) здійснюється за підвищеного тиску p, то витрати ексергії зростають на теоретичну роботу ізотермічного стиску

$$L_{ст} = 1{,}5RT^0\ln(p / p^0),$$

де 1,5 – сумарна кількість (число молів) газоподібних продуктів, що утворяться при розкладанні одного моля води.

Наприклад, якщо електроліз води проводиться за тиску р, то необхідна для цього робота (електроенергія) дорівнює

$$L_{розк} = [E^0(H_2)_{293} + 1{,}5RT^0\ln p]/\ \eta_{розк}.$$

Зворотний процес – одержання роботи (електроенергії) за допомогою отриманого водню – може проходити різними шляхами, причому найбільша робота буде досягнута, якщо процес максимально наближений до оборотного. Такий процес реалізується, наприклад, у паливному елементі. Реакція (4.1) у ПЕ проходить справа наліво, при цьому водень і кисень, що вступають у реакцію, якщо вони перебувають при температурі 293 К та тиску p, мають ексергію, яка дорівнює $E^0(H_2)_{293} + 1{,}5RT^0\ln p$. Оскільки ексергію рідкої води при 293 К і тиску, дорівнюючому атмосферному, можна прийняти нульовою, то в ПЕ вся ексергія водень-кисневої системи теоретично повинна перетворитися в роботу. В дійсності паливний елемент має ККД, що дорівнює деякому значенню $\eta_{ПЕ}$, тому отримана робота може бути визначена з рівняння

$$L_{ПЕ} = [E^0(H_2)_{293} + 1{,}5RT^0 \ln p]\cdot\eta_{ПЕ}.$$

У цьому випадку ексергетичний ККД комплексного циклу виробництва водню і його використання складе

$$\eta_{екс}= L_{ПЕ}\ /\ L_{розк} = \eta_{розк}\eta_{ПЕ}.$$

Якщо цикл «виробництво – використання» включає проміжне зберігання водню, то якась його частина в сховищі завжди залишається й не може бути використана, тому $\eta_{екс}$ зменшиться на величину, що відповідає цій частини водню.

Становить практичний інтерес оцінка ексергетичного ККД системи для випадку, якщо водень і кисень, отримані за реакцією (4.1), використовуються для виробництва водяної пари шляхом спалювання водню в кисні. Найважливіша особливість водню як палива для енергетики полягає в тому, що продуктом

його згоряння в кисні є перегріта водяна пара – робоче тіло сучасних паротурбінних установок. Водяна пара може бути спрямована у парову турбіну, де, розширюючись, зробить роботу. В дійсності температура водяної пари, отриманої при спалюванні водню в кисні, занадто висока, і пара не може бути безпосередньо використана у турбіні. Тому до водяної пари додають деяку кількість води (n молей на 1 моль H_2) для зниження температури пари до рівня, характерного для сучасної енергетики або до значень, відповідних циклам паротурбінних блоків, що працюють на суперпонадкритичних параметрах (640–650 °С). Тоді робота, чинена парою, розраховуючи на 1 моль використаного водню, складе

$$L_{\text{турб}} = (\Delta H_{293} - n\, H_s^{\text{газ}})\cdot\eta_{\text{турб}}, \tag{4.2}$$

де ΔH_{293}= 286 кДж на 1 моль H_2 – ентальпія зворотної реакції (4.1); $H_s^{\text{газ}}$ – ентальпія сухої насиченої пари при тиску на виході з турбіни (для спрощення розрахунку передбачається, що після розширення в турбіні пара буде сухою насиченою); $\eta_{\text{турб}}$ – внутрішній ККД парової турбіни.

Наприклад, ентальпія сухої насиченої пари за тиску 0,4 МПа $H_s^{\text{газ}}$ = 40 кДж на 1 моль H_2, n = 4 при температурі перед турбіною 540 °С, тоді робота складе $L_{\text{турб}} \approx 100$ кДж на 1 моль H_2. В реальних умовах пара на виході з турбіни волога, ентальпія її приблизно на 10 % менша за $H_s^{\text{газ}}$, і робота складе $L_{\text{турб}} \approx 115$ кДж на 1 моль H_2.

Це означає, що ККД перетворення ентальпії зворотної реакції (4.1) у роботу (електроенергію) складе $\eta_{\text{пр}}$ = 0,4. Ексергетичний ККД усього циклу «виробництво – використання» водню $\eta_{\text{екс}} = \eta_{\text{розк}}\cdot\eta_{\text{пр}}$ при $\eta_{\text{розк}}$ = 0,8 буде мати значення 0,32; урахування втрат ексергії при зберіганні водню дає трохи менші значення ККД. Ексергетичний ККД може бути збільшений, якщо пара перед турбіною буде мати більш високу температуру. Це відповідає тому, що величина n у формулі (4.2) зменшується

і кількість отриманої роботи зростає.

Водень може бути використаний більш ефективно, якщо високотемпературна водяна пара, одержувана при спалюванні водню в кисні, додатково направляється у вже працюючу паротурбінну установку. У цьому випадку гаряча пара змішується зі слабко перегрітою або сухою насиченою парою, в результаті робоча температура підвищується, а ККД усього паротурбінного циклу збільшується. Енергетична вигода, яка досягається при такому способі використання водню, полягає в тому, що підведена з ним теплота реалізується в циклі при максимально припустимих температурах, що підвищує ККД.

Принципово новим вузлом енергоустановок з водень-кисневими газо- і паротурбінними циклами є водень-кисневий парогенератор (ВПГ), що складається з камери згоряння та камери змішування. Можливі три основних типи ВПГ (рис. 4.11).

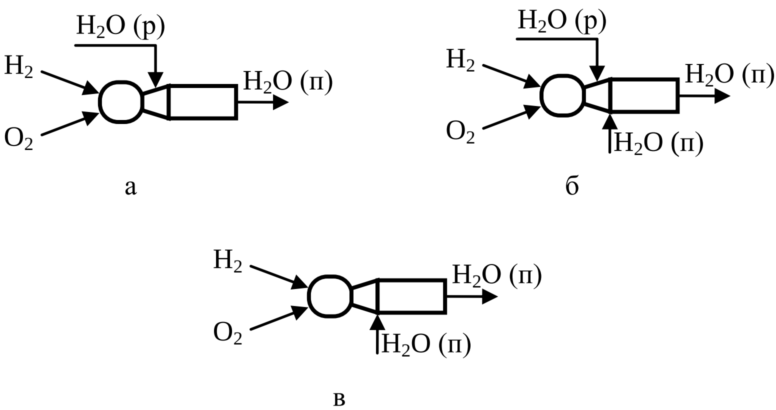


Рис. 4.11. Принципові схеми основних типів водень-кисневих парогенераторів:

р – рідина; п – пара; а – з впорскуванням води;
б – з впорскуванням води і водяної пари;
в – з впорскуванням водяної пари

У першому з них в камеру змішування надходить вода в такій кількості, щоб у результаті випаровування та змішування її з продуктами згоряння водню виходила перегріта пара із заданими параметрами. У другому – в камеру змішування подається і вода, і водяна пара, у третьому – тільки пара.

Охолодження стінок камер згоряння і змішування в ВПГ першого типу здійснюється водою, другого типу – водою і парою, третього типу – тільки парою. Зразки водень-кисневих парогенераторів першого і другого типів для енергоустановок обертового резерву, що працюють на рідкому водні та кисні потужністю до 100 МВт, створені у ФРН об'єднанням DLR [2, 7]. У цих же роботах проаналізована термодинаміка циклів таких установок. Термодинамічні цикли енергоустановок із ВПГ другого і третього типів розглянуто в [2], а цикли парогазових водень-кисневих енергоустановок – у [3].

На рис. 4.12 представлено цикли енергоустановки, в якій водень використовується для вирівнювання графіка електроспоживання. Для реалізації цієї схеми виробництво водню і кисню здійснюється в години провалу навантаження шляхом електролізу води за тиску $p_{ел}$, гази стискуються до тиску p компресорами і направляються в сховища водню і кисню. Під час піку електричного навантаження водень і кисень із тиском, p^1_2 надходять у камеру згоряння ВПГ. Перегріта водяна пара з високою температурою, що утворилася, змішується в камері з водяною парою, яка має температуру T_0 та тиск p_2. В результаті пара перегрівається, при цьому її параметри змінюються від p_2, T_0 до p_2, $T_к$. Перегріта пара надходить у турбіну, де розширюється, її параметри приймають значення p_1, і T_1.

За рахунок використання водню робочий цикл енергоустановки, що працює без водневого перегріву пари (цикл A), перетвориться на цикл $A + D$, при цьому виробляється додаткова робота ΔW, що дорівнює заштрихованій площі D на TS-діаграмі (див. рис. 4.12).

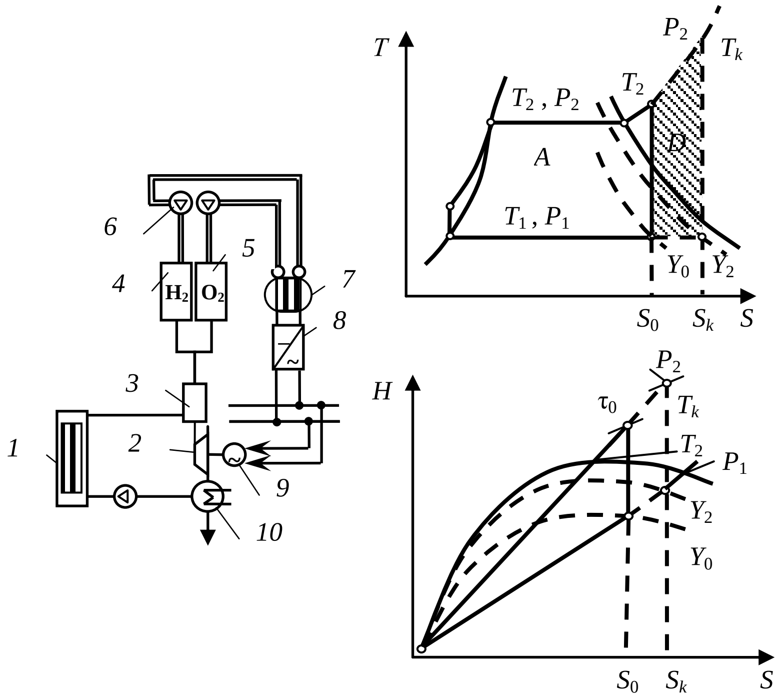


Рис. 4.12. Схема і цикли енергоустановки з водневим акумулюванням енергії: *1* – котлоагрегат; *2* – турбіна; *3* – ВПГ; *4* – сховище водню; *5* – сховище кисню; *6* – компресори; *7* – електролізер; *8* – перетворювальна підстанція; *9* – електрогенератор; *10* – конденсатор

При невеликих масових частках продуктів згоряння водню (α – відношення маси продуктів згоряння водню і кисню до повної маси пари, що надходить у турбіну), приймаючи теплоємність пари C_p постійною, можна одержати аналітичний вираз [8] для ККД використання водню в циклі, що представляє собою відношення $\eta_{H_2} = \Delta W / (\alpha q^p_{H_2})$, (де $q^p_{H_2}$ – нижча теплота згоряння водню на 1 кг продуктів згоряння стехіометричної суміші)

$$\eta_{H_2} = \eta_{01}\left\{\left[1+\frac{T_1 C_p}{r(1-y_0)}\ln\left(1+\frac{\alpha T}{T_0}\right)\right]\times\left[1-\frac{T_1}{\alpha T}\ln\left(1+\frac{\alpha T^*}{T_0}\right)\right]\times\right.$$

$$\left.\times(1+\alpha)+\frac{H_p^0}{q_H^0}\right\}, \qquad (4.3)$$

де η_{01} – відносний внутрішній ККД турбіни у вихідному циклі без водневого перегріву пари; $T^* = q^p_{H_2} / C_p$ – характеристична температура продуктів згоряння; $H_p^0 = H(p_2, T_0) - H(p_2, y_0)$ – наявний перепад ентальпій у вихідному циклі; y_0 – вологість пари на вихлопі турбіни у вихідному циклі; T – теплота випару води за температури в конденсаторі T_1.

При $\alpha T^* / T_0 << 1$ (що відповідає $\alpha << 10^{-1}$) формула (4.3) спрощується до

$$\eta_{H_2} = \eta_{01}\eta^k_{T_0}\left|1+\frac{\alpha T_1}{T_0}\frac{q^p_{H_2}}{r(1-y_0)}+\frac{H_p^0}{\eta^k_{T_0} q^p_{H_2}}\right|, \qquad (4.4)$$

де $\eta^k_{T_0} = (T_0 - T_1) / T_0$ – ККД циклу Карно, здійснюваного в температурному інтервалі T_0–T_1.

З (4.4) виходить, що при $\alpha \to 0$ теплота згоряння водню в кисні перетвориться на роботу з ККД близьким до ККД циклу Карно за колишніх значень температури $T = T_0$ і відносному внутрішньому ККД турбіни η_{01}, що цілком природно.

На цій основі можна оцінити ефективність акумулювання електроенергії $\eta_{еф}$ (коефіцієнт рекуперації – відношення Δw до електроенергії, витраченої на одержання водню):

$$\eta_{еф} = \eta_{H_2} \cdot \eta_{ел} \cdot \eta_{зб} ,$$

де $\eta_{ел}$ – ККД електролізера; $\eta_{зб}$ – ККД зберігання, що враховує роботу, витрачену на стиснення водню і кисню до тиску в камері згоряння.

Для наближених оцінок η_{H_2} та $\eta_{еф}$ можна прийняти C_p = 2 кДж/(кг·К), $r = 2{,}4 \cdot 10^3$ кДж/кг, $q^p_{H_2}$ = 1,3·10 кДж/кг H_2O, $y_0 = 0{,}15$, $T^* = q^p_{H_2} / C_p = 6{,}5 \cdot 10^3$ К, $H^0_p = 5{,}2 \cdot 10^2$ кДж/кг, $T_0 = 600$ К, $T = 300$ К, $\eta_{ел} = 0{,}75$, $\eta_{01} = 0{,}85$. Результати розрахунку ефективності використання водню, що отримують в електролізері під тиском при $\eta_{зб} = 1$, наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Оцінка термодинамічної ефективності використання водню для перегріву пари в паротурбінному циклі

α	T_0, К	η_{H_2}	$\eta_{еф}$
$\alpha \to 0$	600	0,46	0,34
$1 \cdot 10^{-3}$	607	0,51	0,38
$1 \cdot 10^{-2}$	935	0,63	0,47
$1 \cdot 10^{-1}$	1270	0,71	0,53

Розрахункові дані показують, що при здійсненні паротурбінного циклу з водневим перегрівом пари при $\alpha \le 10^{-1}$ термодинамічна ефективність (ККД) використання водневого палива може бути в 1,5–2 рази вище, ніж ККД використання природного газу в газотурбінних установках, а коефіцієнт рекуперації електроенергії може становити від 40 до 50 %. Зі збільшенням α зростають як η_{H_2}, так і $\eta_{ел}$. Оскільки граничні значення α не перевищують 10^{-1} та визначаються максимальною температурою пари, припустимою для турбоустановок (вона становить 1200 К для перспективних турбін і 850 К для

сучасних), подальше зростання η_{H_2} і $\eta_{ел}$ може бути пов'язано з використанням проміжного водневого перегріву пари у ВПГ і відповідною модернізацією турбоустановок.

Водневий перегрів пари виявляється особливо ефективним у тих випадках, коли в парогенераторі виробляється насичена пара, що характерно для парогенераторів АЕС. Розрахунки для різних варіантів енергоустановок з водневим перегрівом і проміжним перегрівом пари, виконані в [8–11], показують, що для ряду схем теоретично можливе досягнення досить високих значень ККД використання водню (до η_{H_2} = 0,70÷0,75). Деякі схеми і цикли цих енергоустановок представлено на рис. 4.13.

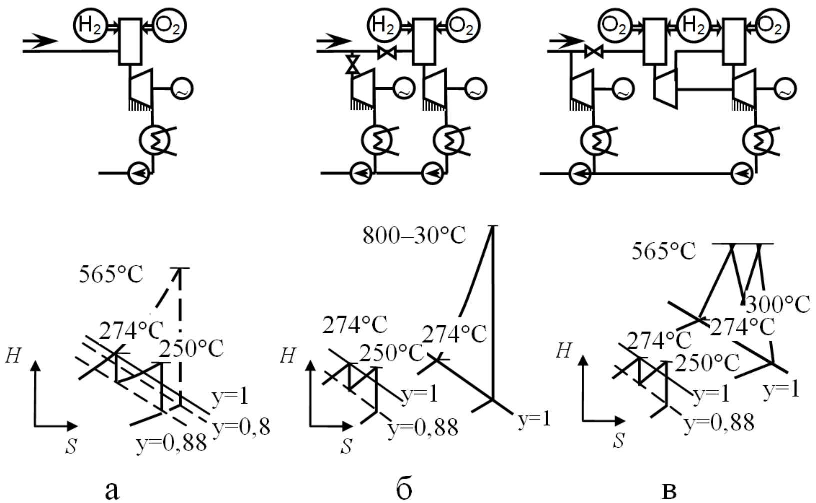


Рис. 4.13. Узагальнені схеми і цикли водневих паротурбінних установок для вирівнювання графіків електроспоживання: а – установка з однією турбіною; б – установка з додатковою турбіною; в – установка з додатковою турбіною з проміжним перегрівом

При незмінній продуктивності парогенератора, що працює в стаціонарному режимі, більш глибоке та ефективне регу–

лювання потужності електрогенеруючого устаткування досягається в тому випадку, якщо в енергоустановці використовуються дві турбіни – основна і додаткова, між якими можливий перерозподіл пари, що надходить від парогенератора з різним ступенем водневого перегріву [2]. Для цих установок збільшення ККД використання водню забезпечується не тільки за рахунок підвищення середньої термодинамічної температури, при якій здійснюється підведення теплоти в циклі, але й в результаті зменшення вологості пари на вихлопі турбіни (збільшення η_{01}), зниження витрати перегрітої пари на проміжний перегрів і скорочення регенеративних відборів пари при використанні додаткової турбіни. Зрозуміло, урахування ексергетичних втрат, витрат енергії на стиск водню, а також особливостей процесів, реалізованих у конкретних типах сучасних турбін, дає деяке зменшення значень η_{H_2} у порівнянні з «ідеальними» теоретичними ККД. Проте, результати термодинамічного аналізу ідеалізованих схем показують, що водневе акумулювання енергії з використанням водню для перегріву пари в паротурбінному циклі може виявитися досить ефективним методом вирівнювання графіка електроспоживання і цілком доступним для реалізації на основі існуючого устаткування на сучасних ТЕС.

Розрахунки, виконані для конкретних типів сучасних турбін з урахуванням втрат, витрат енергії на стиск водню та інших факторів, показують, що створення на ТЕС, які модернізуються, таких енергоустановок при їх роботі 200–500 годин у рік дозволяє вирішувати завдання вирівнювання графіка електроспоживання економічно більш ефективно, ніж створення для цієї мети газотурбінних установок і гідроакумулюючих електростанцій.

З метою покриття гостропікових навантажень і забезпечення більш високої якості електроенергії, необхідної для реалізації високих технологій, розвинена система енергопостачання повинна мати резервні потужності на рівні декількох сотень мегават, які здатні виходити на номінальний режим

протягом декількох секунд. Найбільш раціонально це завдання може бути вирішено з використанням паротурбінних енергоустановок обертового резерву із ВПГ. Одинична теплова потужність енергоустановки повинна становити 20–80 МВт. Вона включає ВПГ першого або другого типів (ефективність використання водню 0,5 %), теплові втрати в парогенераторі та камері змішування не перевищують 1 %

Розроблені об'єднанням DLR експериментальні ВПГ тепловою потужністю від 10 до 100 МВт успішно пройшли випробування. Реалізується програма створення двох демонстраційних промислових установок такого типу потужністю 70 МВт на теплових електростанціях. Установки забезпечують компенсацію флуктуації частоти струму в системах електропостачання в інтервалі (100±20) Гц [2, 7].

Результати цих досліджень показують, що застосування водню для перегріву пари в паротурбінному циклі технічно можливо і економічно доцільно при вирішенні завдань підвищення якості електроенергії в розвинених мережах енергозабезпечення вже при сьогоднішній кон'юнктурі на ринку енергоресурсів. При цьому можуть використовуватися водень і кисень, які одержують саме на електростанціях шляхом електролізу води в години провалу графіка електроспоживання.

Витрати енергії на стиск водню і кисню та капіталовкладення для установок паротурбінного циклу з водневим перегрівом пари різко зростають із збільшенням тиску понад 7–10 МПа. Тому максимальний ККД використання водню на ТЕС із котлами високого тиску реалізується при подачі перегрітої шляхом змішування пари в циліндрі середнього тиску турбіни або включенням у схему термосорбційних компресорів.

Використання принципу спалювання водню в кисні дозволяє також створити схеми енергоустановок, що є аналогами схем парогазових установок [12] (рис. 4.14).

У цьому випадку перегріта водяна пара (~1300 К) з невисоким тиском 2–3 МПа, яка одержується у парогенераторі, направляється в «газову» турбіну (що працює на перегрітій

водяній парі). Після розширення в турбіні до атмосферного тиску пара з температурою 800 К надходить у котел-утилізатор, де виробляється пара з високими параметрами для звичайної парової турбіни.

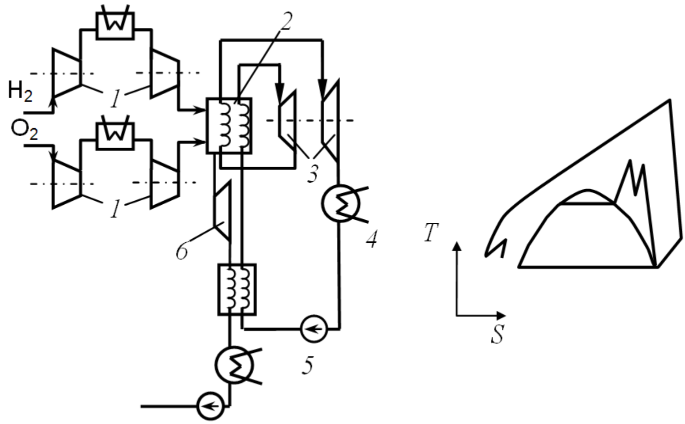


Рис. 4.14. Схема і цикл парогазової воднево-кисневої енергоустановки: *1* – компресори; *2* – парогенератор-пароперегрівач; *3* – газові турбоустановки; *4* – конденсатор; *5* – насос; *6* – парова турбіна

Така схема, на відміну від схеми, що заснована на принципі змішування, не вимагає високого тиску в парогенераторі, а підвищення ККД досягається за рахунок ефективного використання високих температур, одержуваних при спалюванні водню в кисні. Аналіз, наведений в [13], показує, що теоретичний ККД таких установок може досягати 0,60–0,65. Треба, однак, відзначити, що в умовах змінних режимів основна парова турбіна за схемою рис. 4.14 буде працювати при змінних параметрах. Це призведе до деякого зниження ККД. Крім того, маневрові характеристики таких енергоустановок через наявність поверхневих теплообмінників виявляться гіршими, ніж у розглянутих вище. До додаткового зниження ККД призведуть і втрати ексергії в поверхневих теплообмінниках. До

безсумнівних переваг цього термодинамічного циклу варто віднести можливість зниження тиску водню в камері згоряння, що обумовлює зменшення енерговитрат на стиск водню й кисню та капіталовкладень у систему зберігання й компримування газу.

Для вирішення цих завдань виконано комплекс робіт, спрямованих на розробку науково-технічних принципів створення нових високоекономічних енергоблоків підвищеної маневреності та використання існуючих паротурбінних установок для роботи на змінних режимах (включаючи «покриття» пікових навантажень) шляхом вдосконалення технологічних схем енергетичних блоків ТЕС і ТЕЦ та підвищення термодинамічних параметрів циклів.

Енергетичний ефект досягається в результаті того, що теплота, яка підводиться в додатковому пароперегрівачі, використовується в паротурбінному циклі при більш високих температурах (~800 °C), що підвищує ККД енергетичної установки і забезпечує збільшення потужності, що виробляється, для покриття нерівномірного навантаження (насамперед, пікового).

При незмінній продуктивності парогенератора, що працює в стаціонарному режимі, більш глибоке і ефективне регулювання потужності електрогенеруючого устаткування досягається за рахунок того, що в енергоустановці пропонується використовувати дві турбіни – основну (нову або існуючу) і додаткову – пікову, між якими здійснюється перерозподіл потоків пари, що надходить від парогенератора в основну турбіну. В цих умовах збільшення ККД забезпечується не тільки за рахунок підвищення середньої термодинамічної температури циклу і наближення процесу розширення робочого тіла до ізотермічного, але й у результаті зменшення вологості пари на вихлопі турбіни. Принципова схема включення високоманеврової високотемпературної паротурбінної надбудови до складу енергоблоку К-300-240 наведена на рис. 4.15.

Робота базової турбіни у звичайному (регламентованому)

режимі (без пікового навантаження) здійснюється в такий спосіб. Пара, отримана в базовому парогенераторі, з номінальними параметрами (температурою 540 °С і тиском 23,5 МПа) по паропроводу гострої пари надходить у циліндр високого тиску (ЦВТ) базової турбіни, після якої по нитках холодного промперегріву через проміжний пароперегрівач по паропроводу гарячого промперегріву спрямовується до циліндру середнього тиску (ЦСТ) . Після ЦСТ пара розділяється на два потоки – безпосередньо в частину низького тиску, з´єднану з ЦСТ, і через пропускний паропровід до циліндру низького тиску (ЦНТ). По ходу пари здійснюється її частковий відбір у схему регенерації, яка включає підігрівач низького тиску (ПНТ), деаератор і підігрівачі високого тиску (ПВТ).

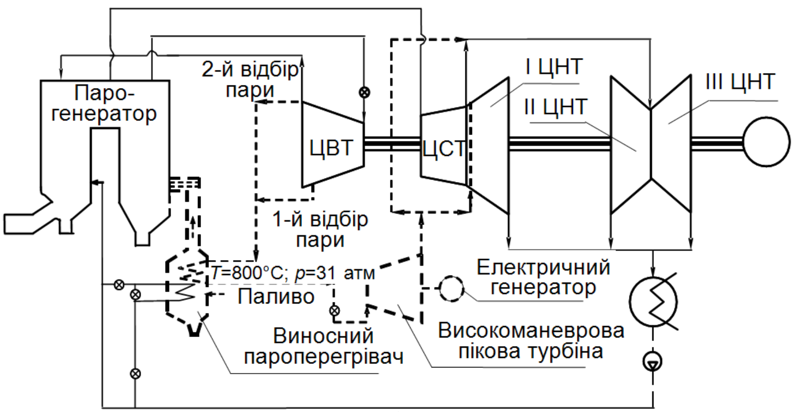


Рис. 4.15. Принципова схема включення високоманеврової високотемпературної паротурбінної пікової надбудови до складу енергоблоку К-300-240 (пунктиром зазначені додаткове устаткування і паропроводи)

Аналіз цієї схеми свідчить, що вона, крім з’єднувальних паропроводів, доповнюється лише трьома елементами – виносним пароперегрівачем, у якому частина пари, відібрана після ЦВТ, нагрівається до температури ~800 °С при тиску

3,0–3,5 МПа, паровою турбіною підвищеної маневреності та електрогенератором потужністю 20–35 МВт. Сумарне збільшення потужності енергоблоку К-300-240 при введенні в його схему додаткового паротурбінного контуру з виносним пароперегрівачем складе не менше 35–45 МВт, з них 20–25 МВт генерує додатковий енергоконтур з високоманевреною паровою піковою турбіною, а 15–20 МВт приросту потужності забезпечується в результаті зміни режиму роботи циліндра низького тиску основної турбіни.

Як прототип пікової турбіни може бути використана газова турбіна стаціонарних газотурбінних двигунів із близьким співвідношенням тисків на вході в турбіну і на виході з неї та температурою газу на вході більше 800 °С. Обсяг додаткового устаткування є при цьому досить невеликим і його виробництво може бути здійснено на вітчизняних заводах при відповідному науково-технічному супроводі.

Запропонована схема забезпечує:

– високі маневрові характеристики енергоблоків, що дозволяють використовувати їх для покриття пікових потужностей, а також як установки обертового резерву для забезпечення необхідної якості електроенергії в мережі;

– підвищення ефективності використання палива в період роботи пікової надбудови зі зменшенням його питомого споживання на вироблену 1 кВт·год електричної енергії не менш, ніж на 12–17 %;

– підвищення потужності енергоблоків на 10–15 %.

ККД енергоблоку при введенні додаткового енергоконтуру з виносним пароперегрівачем складе 40–42 %, що наближається до показників сучасних енергоблоків, які проектуються для роботи при суперпонадкритичних параметрах пари.

Технічна реалізація запропонованої технології підвищення маневреності енергетичного устаткування на прикладі енергоблоку потужністю 300 МВт без зміни основних робочих характеристик базової турбоустановки та базових елементів її теплової схеми представлена на рис 4.16.

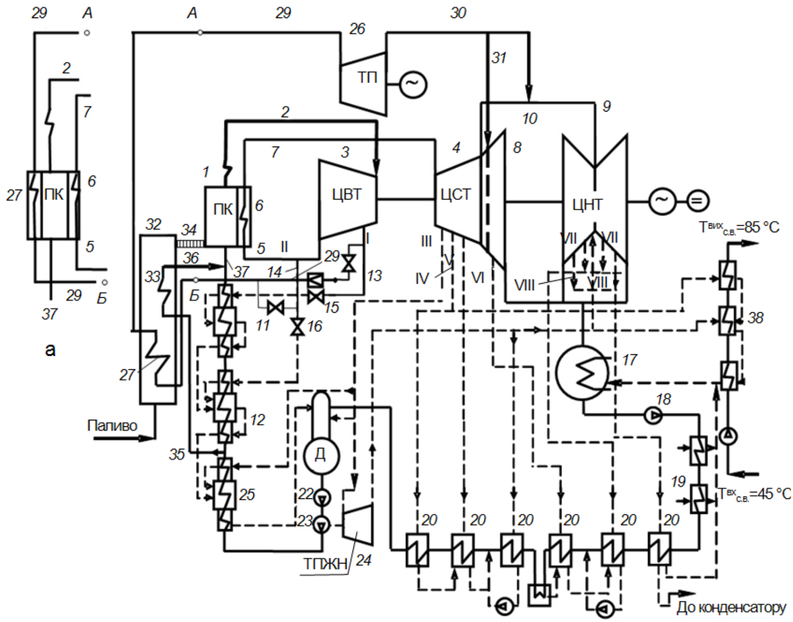


Рис. 4.16. Технологічна схема комбінованої високоманевреної паротурбінної установки

На схемі позначені наступні елементи: *1* – базовий паровий котел; *2* – паропровід пари; *3* – ЦВТ; *4* – ЦСТ; *5* – паропровід холодного промперегріву; *6* – пароперегрівник вторинної пари; *7* – паропровід гарячого промперегріву; *8* – 1-й потік частини низького тиску, приєднаний до ЦСТ; *9* – двопоточний ЦНТ; *10* – пропускні паропроводи з ЦСТ в ЦНТ; *11, 12, 25* – ПВТ; *13, 14* – паропроводи I і II відборів; *15, 16* – арматура I і II відборів; *17* – конденсатор; *18* – конденсатний насос; *19* – конденсатори основного ежектора та ежектора ущільнень; *20* – підігрівач низького тиску (ПНТ); *21* – деаератор; *22, 23* – бустерний і живильний насоси; *24* – турбіна для приводу живильного насоса; *26* – пікова турбіна з електрогенератором; *27* – високотемпературний пароперегрівач; *28* – редукційна установка; *29* – паропровід підведення і відводу

пари до високотемпературного пароперегрівника і від нього до пікової турбіни; *30* – паропровід від вихлопу пікової турбіни до пропускних паропроводів ЦСТ-ЦНТ; *31* – паропровід до I потоку частини низького тиску; *32* – піковий котел-перегрівник; *33* – додатковий економайзер; *34* – газопровід пікового котла-перегрівника; *35* – підведення живильної води до додаткового економайзера; *36* – підведення живильної води до базового котла енергоблоку; *37* – підведення живильної води в котел від підігрівача високого тиску; *38* – підігрівачі мережевої води; I-VIII – відбори пари з підігрівника низького тиску. Підключення високоманевреної парової пікової турбіни здійснюється в нормальному (номінальному) режимі роботи базової турбоустановки без відхилення параметрів її роботи від номінальних, а введення додаткових елементів в енергоблок виконується без порушення основних технологічних зв'язків базових конструктивних елементів у тепловій схемі турбо-установки.

При цьому пара, спрацювавши тепловий перепад у базовій турбіні, надходить з частини низького тиску в конденсатор *17*, з якого конденсатним насосом *18* основний конденсат прокачується через ПНТ *20* у деаератор *21*. Живильна вода з деаератора *21* бустерним *22* і живильним *23* насосами через підігрівники *25*, *12*, *11* подається в базовий котел *1*, у якому випаровується і перегрівається до номінальних параметрів гострої пари.

Для отримання пікової потужності відбирається пара з відборів I і II ЦВТ базової турбіни при різних тисках, які зрівнюються за допомогою редукційної установки *28*. Відібрана пара перегрівається до 800 °С у високотемпературному пароперегрівнику *27*, встановленому в додатковому піковому котлі *32*, і направляється в пікову турбіну *26*, що генерує додаткову пікову потужність (рис. 4.16). Пара, що відпрацювала в піковій турбіні, повертається в частину низького тиску базової турбіни. При цьому газохід *34* газів, що йдуть із пікового котла, повинен бути приєднаний до базового котла *1*.

Другий варіант виконання технологічної схеми високо-

температурної пікової надбудови відрізняється від першого тим, що високотемпературний пароперегрівник *27* розміщується в топковому просторі базового котла *1*, після якого перегріта до температури ~800 °С пара надходить у пікову турбіну *26* (див. рис. 4.16).

Величина теплоперепаду, що спрацьовується в піковій турбіні, визначається протитиском, що відповідає тиску на вихлопі ЦСТ. Пара з пікової турбіни *26* по паропроводах *10, 30* і *31* подається в частину низького тиску по відповідних потоках. За рахунок додаткової пари, яка надходить із проточної частини пікової турбіни в частину низького тиску (*8*, *9*) з більш високою температурою, підвищується потужність частини низького тиску базової турбіни і додатково виробляється електроенергія під час пікових режимів роботи енергоблоку. При цьому підвищення потужності базової турбіни зі збільшенням потужності частини низького тиску не повинне перевищувати максимально припустиму потужність електрогенератора. Так, для блоку з турбіною К-300-240-2 потужність, що виробляється електрогенератором ТГВ-300, не повинна бути вище 320 МВт при тривалості роботи 6–8 годин.

Пікова турбіна *26* є приводом для окремого генератора, потужність якого визначається витратою відбора пари з ЦВТ, рівнем її перегріву та конструкцією турбіни, що забезпечує її високу маневреність на пікових режимах роботи. Для визначення рівня припустимої пікової потужності на режимах несення пікових навантажень базовою турбоустановкою К-300-240 ТА з підключеною паралельно ЦСТ *4* піковою турбіною *26* було проведено розрахункове дослідження роботи енергоблоку. Результати розрахунку характеристик роботи турбоустановки К-300-240 ТА у базовому режимі та у режимі пікового навантаження наведені в табл. 4.3.

Пропуск додаткової витрати пари через частину низького тиску при заданому тиску в конденсаторі призводить до невеликого підвищення розділового тиску між ЦСТ і частиною низького тиску *8*, 9 (приблизно на 0,068 МПа), що практично не

впливає на роботу ЦСТ, а, отже, на роботу елементів схеми регенерації: турбопривода *24* живильного насоса *23*, деаератора, ПНТ, двадцяти мережних підігрівників *38*.

Таблиця 4.3

Результати розрахунку характеристик роботи турбоустановки К-300-240 ТА у базовому режимі та режимі пікової потужності

Найменування параметрів	Позна-чення	Одиниці вимірю-вання	Базовий режим	Режим пікової потужності
1	2	3	4	5
Початкові параметри перед базовою турбіною: тиск температура	 P_0 T_0	 МПа °C	 23,5 540	 23,5 540
Витрата: свіжої пари у I відбір ЦВТ у II відбір ЦВТ	G_0 G_I G_{II}	т/год кг/с кг/с	900 16,65 24,57	864 16,31 23,89
Параметри пари у відборах ЦВТ I відбір: тиск температура II відбір: тиск температура	 P_I T_I P_{II} T_{II}	 МПа °C МПа °C	 5,664 340,4 3,508 281,5	 5,664 340,4 3,508 281,5
Параметри пари за ЦСТ: тиск температура	 $P_{к\ цст}$ $T_{к\ цст}$	 МПа °C	 0,220 207,2	 0,293 237,1
Витрата пари за ЦСТ	$G_{к\ цст}$	кг/с	170,05	140,28
Витрата пари на вході в пікову турбіну	$G_{пт}$	кг/с	–	40,20
Параметри пари на вході у високотемпературний пароперегрівник: тиск температура	 $P_{впп}$ $T_{впп}$	 МПа °C	 – –	 3,508 304,9

Продовження табл. 4.3

1	2	3	4	5
Параметри пари на вході в пікову турбіну: тиск температура	 $P_{0\ пт}$ $T_{0\ пт}$	 МПа °С	 – –	 3,108 800
Витрата пари на виході з пікової турбіни	$G_{к\ пт}$	кг/с	–	40,02
Параметри пари на виході з пікової турбіни: тиск температура	 $P_{к\ пт}$ $T_{к\ пт}$	 МПа °С	 – –	 0,291 437
Внутрішній ККД пікової турбіни	η_{oi}	–	–	0,90
Параметри пари, що надходить у частину низького тиску: тиск температура	 $P_{0\ цнт}$ $T_{0\ цнт}$	 МПа °С	 – –	 0,291 263,5
Витрата пари, що надходить у частину низького тиску	$G_{чнт}$	кг/с	170,05	206,04
Електрична потужність пікової турбіни при ККД її генератора $\eta_г = 0,985$	$N_{пг}$	МВт	–	32,4
Додаткова пікова потужність частини низького тиску	$\Delta N_т$	МВт	–	36,25
Зниження потужності в ЦСТ	$\Delta N_{цст}$	МВт	–	–13,1
Пікова потужність турбіни	$N_{пік}$	МВт	–	55,51
Загальна електрична потужність турбіни	$N_е$	МВт	291	308,7
Електрична потужність енергоблоку при піковому навантаженні	$N_{ебл}$	МВт	–	341,1

Додатковий об'єм пари, що надходить у частину низького тиску з пікової турбіни, не порушує режимів роботи базової турбіни. Підтримка температури живильної води, що надходить у котел енергоблоку, при відключених ПВТ *11* і *12* досягається

установкою секції високотемпературного пароперегрівника *27* у котлі-перегрівнику *32*.

Пікову парову турбіну доцільно виконати в тонкостінному добре теплоізольованому корпусі з легким ротором. Як паливо для пікового котла-перегрівача *32* може використовуватися природний газ або синтез-газ, одержуваний у результаті газифікації вугілля.

Використання пікової парової турбіни з температурою пари, що дорівнює 800 ºС на вході в неї, дозволяє підвищити термодинамічний ККД циклу при роботі в режимі пікового навантаження на 2,5–3,0 %, як це видно з наведеного циклу роботи паротурбінної установки з додатковою високоманевреною надбудовою на *TS*-діаграмі (рис. 4.17).

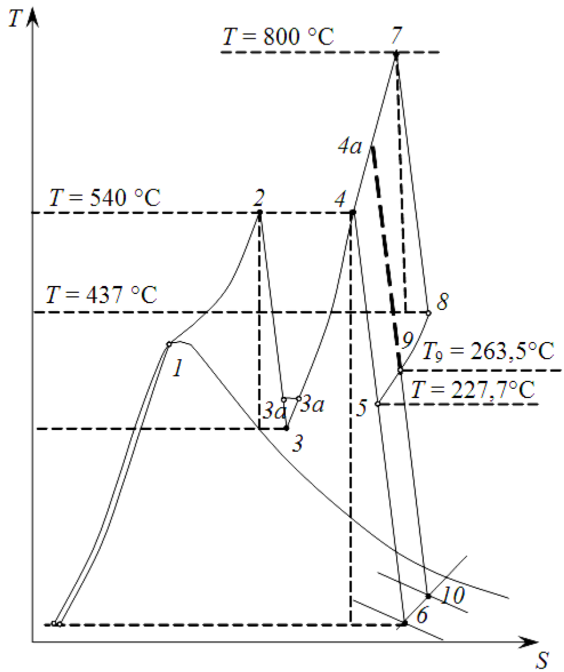


Рис. 4.17. Зображення цикла роботи паротурбінної установки з додатковою високоманевреною надбудовою на *TS*-діаграмі

Від критичної точки *1* переходу живильної води в пару відбувається її перегрів при тиску в котлі 25 МПа до температури 540 °С (точка *2*). Надійшовша у ЦВТ пара віддає свою енергію (процес *2–3*) зі зниженням температури й тиску, після чого направляється в пароперегрівник, у якому з деяким зниженням тиску (до 0,5 МПа) нагрівається до температури 540 °С (процес *3–4*) і направляється в ЦСТ.

Пара з I и II відборів ЦВТ ($G_{ПК}$ = 41,22 кг/с), що направляється у високотемпературний пароперегрівник (рис. 4.16), нагрівається в ньому від температури змішаної пари, трохи більш високої, ніж температура пари холодного промперегріву (точка *3а*), до температури 800 ºС (або тієї, що задається, виходячи з конструкції пікової турбіни та спрацьовуваному в ній перепаду). Спрацьовування теплоперепаду в піковій турбіні (процес *7–8*) до температури пари в точці *8* (437 ºС) з наступним змішуванням пари з вихлопу пікової турбіни з парою з ЦСТ базової турбіни, що має температуру на рівні 227,7 ºС (точка *5*), забезпечує температуру змішаної пари на рівні 263,5 ºС (точка *9)*, з якої вона надходить у частину низького тиску.

Як виходить з діаграми, додаткова робота, створювана в піковій турбіні 1 кг пари з I та II відборів ЦВТ, дорівнює площі *7–8–5–4 TS*-діаграми, а створювана в частині низького тиску – площі *6–5–9–10*. Додаткова робота пікової турбіни, приведена до 1 кг пари базової турбіни, еквівалентна площі *4–4а–9–10–6–5–4* і відповідає підвищенню ККД турбоустановки теплової електростанції до 40–42 %.

Техніко-економічна оцінка пропонованого технічного рішення показує, що вартість 1 кВт встановленої пікової потужності складе не більше 200 доларів США. Для порівняння аналогічний показник у пікових ГТУ лежить у діапазоні 350–600 доларів США. Перевага пропонованого варіанта над ГАЕС полягає не тільки у вартості одиниці встановленої потужності (1 кВт встановленої потужності на ГАЕС дорівнює 1200–1300 доларів США за 1 кВт), але й у тім, що немає необхідності у відчуженні значних земельних ресурсів [14].

Варто зазначити, що в Україні потенційно придатні для ГАЕС водні ресурси практично вичерпані, а питання екологічної сумісності подібних об'єктів з навколишнім природним середовищем викликають обґрунтоване побоювання.

Додатковими перевагами пропонованого варіанта є максимально можливе використання існуючої інфраструктури ТЕС і уніфікація додаткового устаткування з урахуванням стандартної номенклатури виробів енергетичного машинобудування, що випускаються в Україні.

Таким чином, запропоноване технічне рішення забезпечує: зменшення капітальних витрат на створення пікової потужності в порівнянні із гідроакумулюючими і газотурбінними електростанціями та більш високий коефіцієнт використання палива. При реалізації програми модернізації енергоблоків ТЕС і ТЕЦ у повному обсязі такий підхід забезпечить покриття дефіциту пікових потужностей в енергетичній системі України.

До складу потужних водневих енергоустановок різних типів повинні входити системи акумулювання водню досить великої ємності. Залежно від призначення установок і режимів їхньої роботи визначаються й необхідні характеристики систем зберігання. Результати досліджень і розробок різних методів і систем акумулювання водню показують, що ці системи здатні забезпечити необхідні режими роботи з малими втратами водню, що не призводять до істотного зниження ККД установок [1].

Високий ККД потужних водневих газо- і паротурбінних установок, розглянутих вище, означає, що при раціональному використанні водню як палива в енергетиці 1 т умовного палива (у.п.) у вигляді водню в ряді випадків можна забезпечити економію 1,5–1,7 т у.п. органічних палив.

Розглядаючи перспективи застосування водневих газо- і паротурбінних енергоустановок у великій енергетиці, необхідно враховувати також можливості значного підвищення ефективності сучасних газотурбінних установок при використанні в них водню як добавки до традиційних палив. Це дозволяє істотно

підвищити ефективність використання природних вуглеводневих палив, поліпшити робочі характеристики газотурбінних установок і значно знизити токсичність викидів [12], при цьому частка водню в паливі повинна становити 6–15 %.

Водневі енергоустановки газо- і паротурбінного циклів дозволяють використовувати водень для виробництва електроенергії з високою термодинамічною ефективністю (η_{H_2} > 0,5÷0,6) при відносно високих потужностях (5–10 МВт і вище). При менших потужностях їх ефективність, тобто значення η_{H_2} помітно знижується. Для установок невеликої потужності (від декількох кіловат до декількох мегават) більш ефективні електрохімічні генератори. Результати розробок останніх років дозволяють розраховувати на створення працездатних модульних електрохімічних генераторів потужністю до 10 МВт з ККД на рівні 65 % і вище вже в найближчому майбутньому [14]. На основі наведених даних можна константувати наявність науково-технічної бази для створення високоефективних водневих енергоустановок у широкому інтервалі потужностей для використання у сучасній енергетиці і у перспективних технологіях.

4.3. Використання водню для забезпечення ефективного спалювання низькореакційних палив

Скорочення використання природного газу й мазуту як допоміжних палив на вугільних електростанціях – політико-економічний імператив України. Тому є актуальним завдання пошуку технічних рішень, які дозволять розв'язати проблему стабілізації горіння пиловугільного палива високої зольності, який є базовим енергоносієм в сучасній тепловій енергетиці. Ця проблема може бути вирішена з застосуванням технології "киплячого шару" [15–17], але такий підхід вимагає значних інвестицій у реконструкцію устаткування електростанцій.

Одним з альтернативних шляхів вирішення проблеми спалювання вугільного пилу з низьким вмістом летких сполук є застосування плазмохімічної підготовки пилоподібного палива перед спалюванням [18].

Для здійснення цієї технології перспективним є варіант відбору частини електроенергії, що виробляється на вугільних ТЕС, для отримання водню й кисню шляхом електролізу води або водяної пари з подальшим їх використанням для термохімічної підготовки (ТХП) пилоподібного палива з метою його ефективного спалюванням [19]. Слід відзначити, що в сучасній енергетиці вже є досвід застосування електролізерів на ТЕС для виробництва водню, який застосовуується для охолодження електрогенераторів. Реалізація ТХП виключає використання природного газу й мазуту для виробництва електроенергії, забезпечує підвищення паливної економічності і екологохімічної безпеки ТЕС і ТЕЦ (внаслідок зниження механічного й хімічного недопалу вугілля). Разом з тим, суттєво підвищується експлуатаційна надійність і ресурс енергетичних блоків внаслідок збільшення терміну їх роботи в економічному режимі незалежно від рівня використання електроенергії зовнішніми споживачами. При наявності надлишкової потужності енергоблоку електроенергія може використовуватися для отримання водню, який можно запомпувати в існуючу газову мережу для подальшої передачі його до енергетичних і технологічних установок.

Бажаний ефект досягається за рахунок того, що в процесі ТХП високотемпературні продукти, які утворюються при здійсненні водневої технології газифікації вугілля містять хімічно активні вільні радикали та атоми в енергетично збудженому стані. У результаті цього формується локалізована область горіння з температурою набагато більш високою, ніж при спалюванні традиційних палив, що застосовуються для «підсвітлювання», зокрема, калориметрична температура згоряння продуктів газифікації вугілля після ТХП й топкового мазуту марки 40 становить відповідно 2743 і 2383 К. При цьому

суттєво скорочується фаза нестійкого розвитку ланцюгових реакцій, в результаті чого інтенсифікується процес запалення робочої суміші, що призводить до стабілізації інтенсивності процесу горіння й підвищення на 10–15 % повноти згоряння основного палива. Таким чином застосування високотемпературних продуктів водневої газифікації більш ефективно в порівнянні із традиційними енергоносіями, що наразі використовуються для «підсвітлювання» [20].

Термодинамічний аналіз свідчить, що процес нагрівання твердих частинок палива і їх часткову газифікацію доцільно здійснювати за каскадною схемою, що передбачає поетапне збільшення кількості газифікованого вугілля при переході до кожного наступного каскаду. Таке технологічне рішення дозволяє керувати процесом перетворення твердого палива шляхом оптимального розподілу енергії по каскадах і реалізовувати задану потужність при високому ККД процесу газифікації з одночасною мінімізацією витрати водню й кисню при здійсненні багатоступінчастої схеми спалюючого пристрою (рис.4.18) [13].

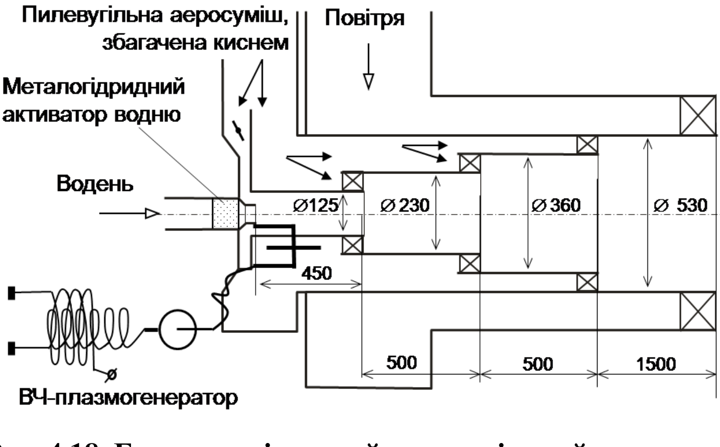


Рис. 4.18. Багатоступінчастий пиловугільний пальник з реактором ТХП

Для здійснення процесу газифікації вугілля в пропонованій технології використовується ентальпія водяної пари, що утворюється в процесі спалювання водню й кисню. Джерелом водню й кисню є електроліз води за рахунок споживання електроенергії, яка виробляється на ТЕС.

Аналіз схем побудови газифікаторів каскадного типу показав, що оптимальний розподіл енергії по каскадах енергоперетворювача зумовлюється його конструктивними особливостями й вартісними показниками обладнання. Але навіть при однокаскадній, найбільш простій і, отже, найменш вартісній конструкції водневого газифікатора кількість енергії, що міститься в газоподібних продуктах газифікації, в 5–6 разів більше енергії, яка вводиться в систему з водень-кисневими продуктами в результаті залучення до хімічних перетворень енергії вуглецю. З термодинамічної точки зору технологія перетворення хімічної енергії вугілля в енергію газоподібних енергоносіїв за рахунок використання енергетичного потенціалу водню за своєю ефективністю відповідає процесам газифікації твердих палив, які застосовуються в традиційних технологіях, але здійснюється в обладнання більш простого конструкційного виконання.

Принцип роботи каскадної схеми ТПХ полягає в наступному. На першому ступені пристрою ТХП до процесу залучається не більше 20 % вугільного пилу з утворенням стартового пиловугільноповітряного факела із сумарним коефіцієнтом надлишку окислювача в діапазоні $0{,}1 \leq \alpha < 0{,}4$ і температурою суміші 1500 К. Такий рівень температур необхідний для подальшої ТХП вугільного пилу в наступному каскаді. При цьому ефективність воднево-кисневої ТХП вугільного пилу можна додатково підвищити шляхом подачі до факелу попередньо активованого водню [21, 22], введенням енергії електричного високочастотного розряду (ВЧ), або надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання. При ТХП вугільного пилу динаміка конверсії вуглецю здійснюється у дві стадії: швидкої (конверсія більш 50 % вуглецю за термін, що не

перевищує 0,2 с) і наступної, більш повільної фази, яка проходить в рамках традиційного дифузійно-кінетичного механізму. При цьому додаткова подача кисню, який отримано при електролізі води до пилевуглевоповітряної суміші, призводить до зниження температури запалювання вугільного пилу й росту ступеню конверсії вуглецю на першій (швидкій) стадії термохімічної підготовки.

На кожному наступному ступені ТХП здійснюється за рахунок згоряння летких сполук і частини активного вуглецю (коксу), отриманих у попередньому каскаді. Причому, на виході із каскадного пристрою температура підготовленої багатокомпонентної горючої суміші може сягати рівня 1150–1200 К, що достатньо для подальшого ефективного запалення й стабільного горіння в камерній топці котлоагрегату. На рис. 4.19 схематично представлено основні фази займання і горіння гетерогенної паливноповітряної суміші в процесі термохімічної підготовки та стабілізації горіння в багатокаскадному пальниковому пристрої [23].

В разі необхідності додатковий ефект (з метою зниження рівня споживання водню) можна отримати за рахунок використання НВЧ-плазмотрона для запалення водневокиснево-пилевугільноповітряної суміші в першому каскаді пальника [24].

З метою розробки ефективної конструкції плазмохімічних реакторів для термохімічної підготовки твердого палива до спалювання в [25, 26] було розроблено метод розрахунку термогазодинамічних процесів з визначенням конструктивних та ремижних параметрів технічних засобів для їх реалізації.

При математичному описі термічних та фізико-хімічних процесів у пальнику з реактором ТХП приймалися наступні припущення:

– течія газового середовища, що є носієм твердих часток, квазістаціонарна, турбулентна, багатокомпонентна;

– газова суміш хімічно реагуюча, швидкість газофазних хімічних реакцій нескінченно велика;

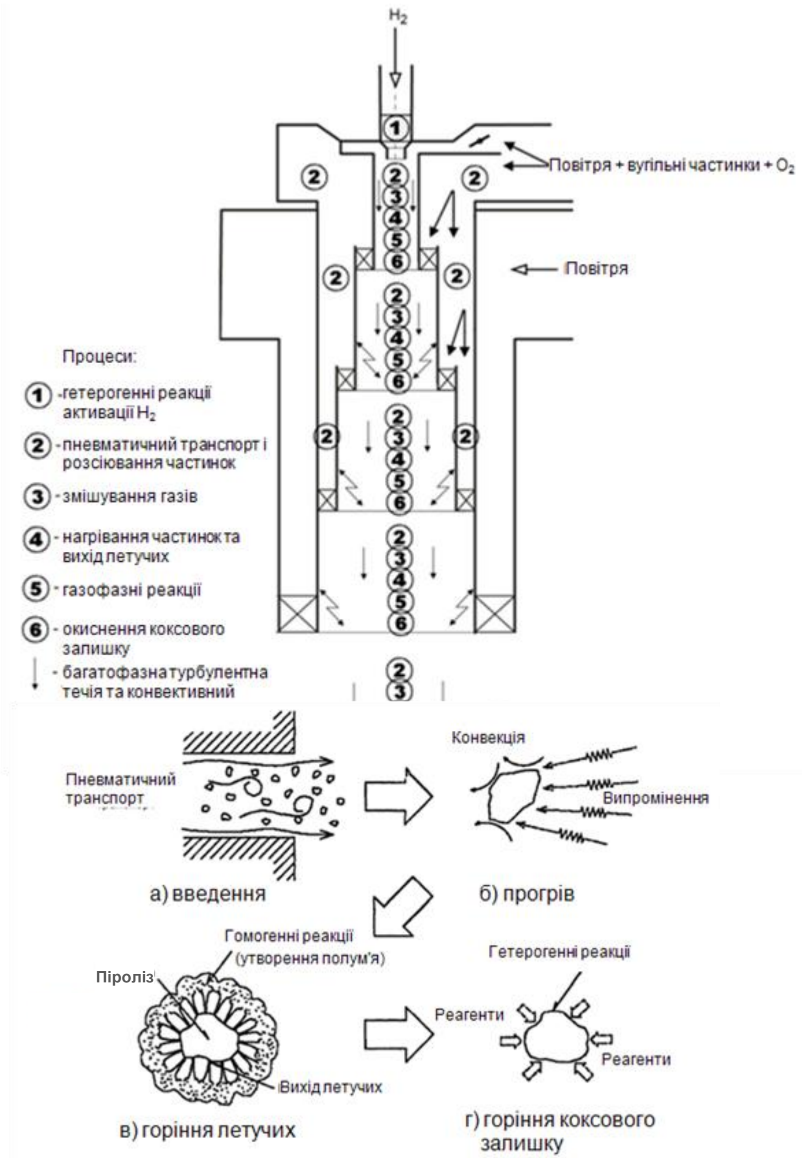


Рис. 4.19. Фізичні й хімічні процеси, що відбуваються в пальниковому пристрої з 4-х ступінчастою воднево-кисневою ТХП вугільного пилу

– вугільні частинки сферичні, полідисперсні, їх горіння включає процеси виходу й запалення летких сполук і вигоряння коксового залишку;

– горіння коксу, летких сполук, водню або іншого горючого газу описується одностадійними необоротними хімічними реакціями повного окислення;

– зміна об'ємної в'язкості, променевий теплообмін, об'єм твердих частинок, їх турбулентне розсіювання та вплив на параметри турбулентності пилегазового потоку не враховувались.

Пиловугільна аеросуміш моделювалася як двофазне середовище з ейлеровим описом газової фази і лагранжевою формою запису руху вугільних часток. Взаємодія фаз згідно [27] враховувалася на основі моделі «частинка – джерело в розрахунковій комірці». Взаємодію газофазних хімічних процесів і турбулентності потоку розглянуто на основі моделі руйнування турбулентних вихорів Магнуссена-Хертагера [28].

З урахуванням зроблених допущень процеси у газовій фазі описано системою диференціальних рівнянь у часткових похідних (ДРЧП), що складається з усереднених за Рейнольдсом рівнянь Нав'є-Стокса, рівнянь диференціальної моделі турбулентності k-ε типу [29], рівняння збереження енергії й рівнянь масової частки хімічних компонентів

$$\rho\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = S_{\text{n}},\ j = 1,\ 2,\ 3, \qquad (4.5)$$

$$\rho\frac{\partial u_j u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = S_{fi},\ \text{j} = 1,\ 2,\ 3, \qquad (4.6)$$

$$\rho\frac{\partial u_j h}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu}{\Pr} + \frac{\mu_{\eth}}{\Pr_{\eth}}\right)\frac{\partial h}{\partial x_j} = S_q,\ j = 1,\ 2,\ 3, \qquad (4.7)$$

$$\rho\frac{\partial u_j k}{\partial x_j}-\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_{ò}}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}-\rho(G-\varepsilon)=0,\ j=1,\ 2,\ 3, \qquad (4.8)$$

$$\rho\frac{\partial u_j \varepsilon}{\partial x_j}-\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu+\frac{\mu_{ò}}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}-\rho(C_{\varepsilon 1}G-C_{\varepsilon 2}\varepsilon)\frac{\varepsilon}{k}=0,\ j=1,\ 2,\ 3, \qquad (4.9)$$

$$\rho\frac{\partial u_j Y_i}{\partial x_j}-\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu}{Sc}+\frac{\mu_{ò}}{Sc_{ò}}\right)\frac{\partial Y_i}{\partial x_j}=R_i+S_i,\ j=1,\ 2,\ 3, \qquad (4.10)$$

де u_j – декартові компоненти вектора осередненої швидкості газу; x_j – декартові координати; $S_{\text{п}}$ – джерело маси, відповідно до переносу маси в газову фазу від реагуючих твердих частинок; ρ – густина газу; p – тиск газу; $\tau_{ij}=(\mu+\mu_{\text{т}})\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ – компоненти тензора напруг; μ – динамічна в'язкість; $\mu_{\text{т}}$ – турбулентна в'язкість, що визначається за формулою Колмогорова-Прандтля [30]; $k=\frac{1}{2}u_i'u_i'$ і $\varepsilon=\frac{1}{2}\nu\left(\frac{\partial u_j'}{\partial x_i}+\frac{\partial u_i'}{\partial x_j}\right)^2$ – відповідно кінетична енергія турбулентності й питома швидкість її дисипації; u_i' – відхилення швидкості газу відносно осередненого значення; ν – кінематична в'язкість; S_{fj} – джерело кількості руху, яке обумовлене міжфазною взаємодією; Y_i – масова частка хімічного компонента i; $h=\sum_i Y_i\left(\Delta h_{fi}^0+\int_{T^0}^{T}c_{pi}(T)dT\right)$ – питома ентальпія; Δh_{fi}^0 – питома ентальпія утворення хімічного компонента i; T і T^0 – температура газу й стандартна температура відповідно; c_{pi} – питома теплоємність хімічного компонента i при постійному тиску; Pr – число Прандтля; $\text{Pr}_{\text{т}}$ – турбулентне число

Прандтля; Sc – число Шмідта; $Sc_т$ – турбулентне число Шмідта; S_q – джерело теплоти, обумовлене міжфазною взаємодією з частинками; $G = \mu_т \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ – член, що характеризує генерацію кінетичної енергії турбулентності за рахунок напруги зсуву; σ_k, σ_ε, $\sigma_т$, $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, C_g і C_d – емпіричні коефіцієнти; S_i – джерело масової частки хімічного компонента *i*, обумовлене міжфазною взаємодією з частинками; R_{ik} – масова швидкість утворення (витрати) компонента *i* у реакції *k*, що визначалася за моделлю Магнуссена-Хертагера [28] як лімітуючий фактор, який розраховується за формулами

$$R_{ik} = v'_{ik} M_i A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min\left(\frac{Y_{ð}}{v'_{ðk} M_{ð}}\right),$$

$$R_{ik} = v'_{ik} M_i B \rho \frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{\sum_{ï} Y_{ï}}{\sum_j^N v''_{jk} M_j},$$

де Y_p – масова частка конкретного реагенту; v'_{pk} – стехіометричний коефіцієнт конкретного реагенту в реакції *k*; M_p – молекулярна маса конкретного реагенту; $Y_п$ – масова частка продукту реакції; v'_{ik} – стехіометричний коефіцієнт реагенту *i* у реакції *k*; M_i – молекулярна маса хімічного компонента *i*; v''_{jk} – стехіометричний коефіцієнт продукту *j* у реакції *k*; *N* – кількість продуктів у реакції *k*; M_j – молекулярна маса продукту *j*; *A*, *B* – емпіричні коефіцієнти.

Система (4.5) – (4.10) у поданому вигляді є незамкненою. Для її замикання необхідно встановити зв'язок між термодинамічними змінними *p*, *T* і ρ. Найбільш спрощеним підходом вирішення цього завдання є використання рівняння стану суміші газів в ідеалізованій постановці:

$$p = R\rho T \sum_i \frac{Y_i}{M_i},$$

де R – універсальна газова стала; M_i – молекулярна маса хімічного компонента i.

Для визначення членів S_n, S_{fi}, S_q, S_i у рівняннях (4.5) – (4.7), (4.10) використовувалась модель міжфазної взаємодії шляхом почергового розв'язання співвідношень щодо газодисперсної складової й безперервної суто газової фази. За для цього наявний діапазон початкових розмірів вугільних частинок поділявся на кінцеве число дискретних інтервалів, кожний з яких характеризувався середнім діаметром, для якого виконувались розрахунки траєкторії руху й параметри тепломасообміну. Розподіл частинок за розмірами описувався формулою Розіна–Раммлера

$$Y_d = e^{-(d/\bar{d})^n},$$

де Y_d – масова частка частинок з діаметром, більшим за d; $\bar{d}$ – медіанний діаметр частинок; n – параметр розподілу.

Траєкторії руху частинок моделювалися шляхом інтегрування рівняння балансу сил, що діють на частинку, яке порівнює інерцію частинки із силою аеродинамічного опору

$$\frac{du_{pj}}{dt} = -\frac{3\rho C_R}{4\rho_p d_p}(u_{pj} - u_j)\sqrt{\sum_j (u_{pj} - u_j)^2}, \; j = 1, 2, 3, \quad (4.11)$$

де u_{pj} і u_j –декартові компоненти вектора швидкості твердої частинки й газу відповідно; t – час; ρ – щільність газу; C_R, Re_p, ρ_p, d_p – коефіцієнт аеродинамічного опору, відносне число Рейнольдса, щільність і діаметр частинки відповідно. Для обчислення C_R використовувалась емпірична залежність $C_R(\mathrm{Re}_p)$ для окремої сфери.

Послідовність фаз тепломасообміну вугільних частинок описано трьома моделями: теплообміну інертної частинки; виходу летких сполук і моделлю вигоряння коксового залишку.

Модель теплообміну інертної частинки застосовувалася доти, поки температура частинки T_p не перевищувала температуру виходу летких сполук T_v. При цьому температура частинки покладалася постійною за об'ємом і змінювалася відповідно до балансу тепла згідно рівнянню

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p), \tag{4.12}$$

де m_p, S_p, c_p, T_p, – відповідно маса, площа поверхні, питома теплоємність і температура частинки; t – час; α – коефіцієнт тепловіддачі; T_∞ – локальна температура газу в зоні находження частинки.

Модель виходу летких сполук використовувалась з моменту, коли температура вугільної частинки досягала температури початку виходу летких сполук T_v і залишалася в силі, поки маса частинки m_p не дорівнювала початковій масі нелетких компонентів

$$T_p \geq Tv \text{ и } m_p > (1 - f_{v,0}) \cdot m_{p,0},$$

де $f_{v,0}$ – масова частка летких сполук, присутніх у частинці.

Тепломасообмін частинки під час виходу летких сполук описувався системою рівнянь

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p) + \frac{dm_p}{dt} h_v, \tag{4.13}$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -f_{v,0} m_{p,0} k, \tag{4.14}$$

де h_v – питома теплота згоряння летких сполук; $m_{p,0}$ – початкова маса частинки; $k = A_1 e^{-(E/RT_p)}$ – кінетична швидкість, обумовлена рівнянням Арреніуса (A_1 – передекспоненціальний множник; E – енергія активації) [31].

Модель вигоряння твердої компоненти застосовувалася по закінченню виходу летких сполук доти, поки не вигорить увесь коксовий залишок

$$(1 - f_{v,0} - f_{\text{к}})m_{p,0} < m_p < (1 - f_{v,0})m_{p,0},$$

де f_{k} – масова частка коксу в частинці. Тепломасообмін частинки при вигорянні коксового залишку розраховувався згідно наступної системи рівнянь:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p) - f_h \frac{dm_p}{dt} H_u; \tag{4.15}$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -S_p p_{O_2} \frac{D_0 R}{D_0 + R}, \tag{4.16}$$

де S_p – площа поверхні частинки; H_u – питома теплота згоряння коксу; p_{O_2} – парціальний тиск кисню в газі; $R = C_2 e^{-(E/RT_p)}$ і $D_0 = C_1 \frac{\left[(T_p + T_\infty)/2\right]^{0,75}}{d_p}$ – коефіцієнти кінетичної й дифузійної швидкостей поверхневої реакції відповідно; d_p – діаметр частинки; f_n, C_1 і C_2 – емпіричні коефіцієнти.

Після того, як коксова складова повністю згорить, частинка має у своєму складі тільки зольний залишок, для якої слушна модель теплообміну інертної частинки в потоці відповідно до рівняння (4.12).

Повнота згоряння вугілля обчислювалася за формулою

$$\eta_\Sigma = \frac{\eta_v V + \eta_к (100 - V)}{100},$$

де η_v і $\eta_к$ – повнота згоряння летких сполук і коксу, %; V – початковій вміст летких сполук у вугіллі, %.

Дискретизація вхідних даних в системі (4.5) – (4.10) здійснювалася методом контрольних об'ємів із застосуванням алгоритму SIMPLE [32] і схеми першого порядку точності для апроксимації конвективних членів. Розв'язання систем лінійних алгебраїчних рівнянь виконувалося методом Гаусса-Зейделя, інтегрування системи звичайних диференціальних рівнянь (4.11) – (4.16) здійснювалося методом Рунге-Кутта.

4.3.1. Розрахунково-теоретичний аналіз термогазодинамічних процесів в багатокаскадній системі живлення котлоагрегату

На основі розробленої математичної моделі було виконано дослідження режимів роботи чотирьох варіантів живлення пальників, що відрізнялися реагентами, які подавалися в перший ступінь (реактор ТХП), і співвідношеннями витрат повітря через три останні ступеня пальника. Рішення здійснювалось для осесиметричної розрахункової області, відповідної до проточної частини багатоступінчастого пальника з реактором ТХП. Для всіх варіантів коефіцієнт надлишку повітря в першому ступені пальника (реакторі ТХП) α_1 = 0,2, витрата кисню $G_{O_2,1} = 0{,}488$ г/с; в інших ступенях пальника α_i = 0,7, $G_{O_2,i} = 0$. Початкова температура всіх реагентів покладалась на рівні 500 К. Теплотехнічні характеристики й дисперсний склад вхідного вугільного пилу наведено в табл. 4.4.

Далі наведено вхідні дані числового моделювання пальника з реактором ТХП: елементарний склад вугілля (табл. 4.5) і витрати реагентів по ступенях пальника (табл. 4.6).

Таблиця 4.4

Теплотехнічні характеристики й дисперсний склад вхідного вугільного пилу

Характеристика	Значення
Щільність	1550 кг/м^3
Теплоємність	1680 Дж/кг·К
Теплопровідність	0,0454 Вт/м·К
Найнижча теплота згоряння (робоча)	18000 кДж/кг
Найнижча теплота згоряння (горюча)	32386 кДж/кг
Частка горючих компонентів	50,66 %
Частка летких сполук	7,8 %
Температура початку виходу летких сполук	700 К
Прихована теплота утворення летких сполук	11000 кДж/кг
Стехіометричний коефіцієнт продуктів газифікації коксу	2,67
Мінімальний початковий діаметр частинок вугілля	10 мкм
Максимальний початковий діаметр частинок вугілля	250 мкм
Медіанний початковий діаметр частинок вугілля	57 мкм
Показник ступеня у формулі Розіна-Раммлера	1,1

Таблиця 4.5

Елементарний склад вугілля

Задана маса вугілля	Елементи							
	C	H	S	O	N	*W* (вологa)	*A* (зола)	*V* (леткі сполуки)
Робоча, %	49,06	1,55	1,5	2,88	0,55	3,09	41,3	7,8
Суха, %	50,66	–	–	–	–	–	–	–
Горюча, %	88,33	2,79	2,7	5,19	0,99	–	–	–

Таблиця 4.6

Витрати реагентів по ступенях пальника

Параметри	Варіант паливоживлення			
Реагенти, що подаються в ступінь № 1	АШ+ $+H_2+O_2$	АШ+ $+H_2+O_2$	АШ+CH_4	АШ+CH_4
Співвідношення витрат повітря через ступені № 2, № 3, № 4	1:2:3	1:2:4	1:2:3	1:2:4
Витрата реагентів по ступенях, кг/с				
Ступінь № 1				
$G_{\text{В.1}}$	8,000	8,000	8,000	8,000
$G_{\text{АШ.1}}$	6,635	6,635	6,215	6,215
$G_{H_2,1}$	0,061	0,061	–	–
$G_{O_2,1}$	0,488	0,488	–	–
$G_{CH_4,1}$	–	–	0,142	0,142
Ступінь № 2				
$G_{\text{В,2}}$	22,923	19,648	22,923	19,648
$G_{\text{АШ,2}}$	4,461	3,824	4,531	3,883
Ступінь № 3				
$G_{\text{В,3}}$	45,845	39,296	45,845	39,296
$G_{\text{АШ,3}}$	8,922	7,647	9,062	7,767
Ступінь № 4				
$G_{\text{В,4}}$	68,768	78,591	68,768	78,591
$G_{\text{АШ,4}}$	13,383	15,294	13,593	15,535

Результати розрахунків наведено в табл. 4.7, де представлено осереднені параметри у вихідному перетині пальника для чотирьох варіантів його паливоживлення.

Таблиця 4.7

Результати розрахунків процесів у багатоступінчастому пальнику

Параметри на виході пальника	Варіант паливоживлення			
Швидкість газу, м/с	4,71	4,56	4,63	4,48
Середній час перебування вугільних частинок, с	0,952	0,937	0,957	0,943
Вологість вугілля, %	0,687	0,683	0,644	0,642
Повнота згоряння летких сполук, %	100	100	100	100
Повнота згоряння коксу, %	35,13	35,00	34,96	34,92
Повнота згоряння вугілля, %	40,19	40,07	40,03	40,00
Температура газу, К	2130	2123	2114	2109
Масова частка O_2	0,009	0,010	0,008	0,009
Масова частка C_2	0,091	0,144	0,147	0,147
Масова частка H_2O	0,126	0,126	0,121	0,121
Масова частка H_2	$3{,}3\cdot10^{-15}$	$1{,}9\cdot10^{-15}$	–	–
Масова частка CH_4	–	–	$9{,}0\cdot10^{-12}$	$2{,}1\cdot10^{-12}$

На рис. 4.20 показано зміну середньої по перетинах температури газу вздовж пальника, отриманої в результаті математичного моделювання термогазодинамічних процесів.

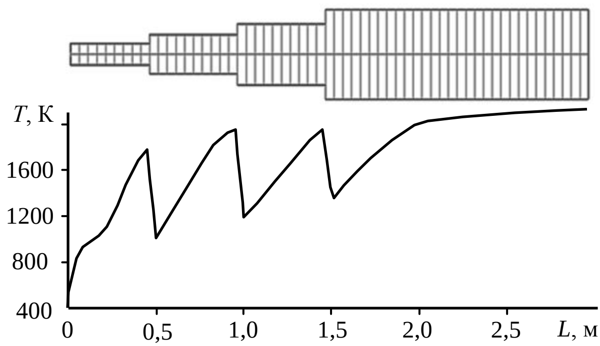


Рис. 4.20. Середня по перетинах температура газу у пальнику

Результати розрахунків основних характеристик робочих процесів у пальниковому пристрої з ТХП представлені на рис. 4.21–4.26.

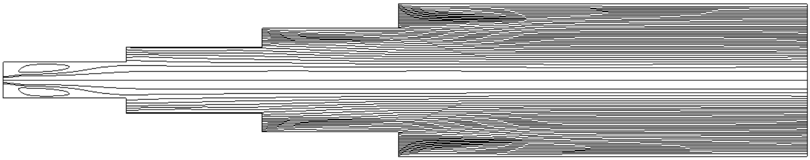


Рис. 4.21. Лінії течії газу

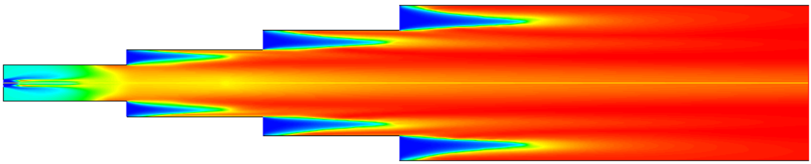


Рис. 4.22. Температура газу: мінімальна – 500 К (білий), максимальна – 2165 К (чорний)

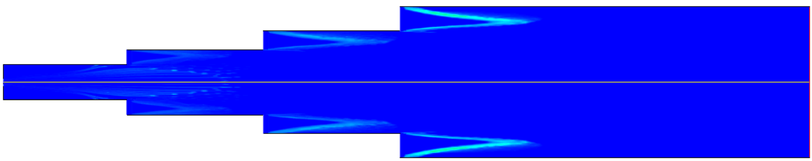


Рис. 4.23. Швидкість виходу леткіх сполук: мінімальна – 0 (білий), максимальна – $1{,}23 \cdot 10^{-6}$ кг/с (чорний)

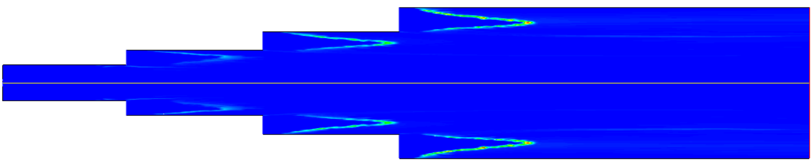


Рис. 4.24. Швидкість вигоряння коксу: мінімальна – 0 (білий), максимальна – $2{,}92 \cdot 10^{-6}$ кг/с (чорний)

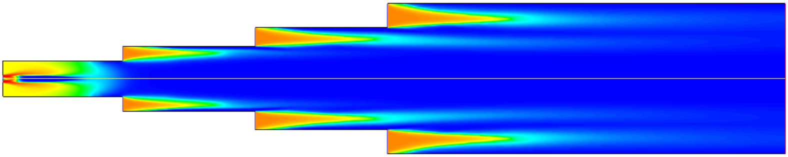


Рис. 4.25. Масова частка O_2:
мінімальна – 0 (білий), максимальна – 0,276 (чорний)

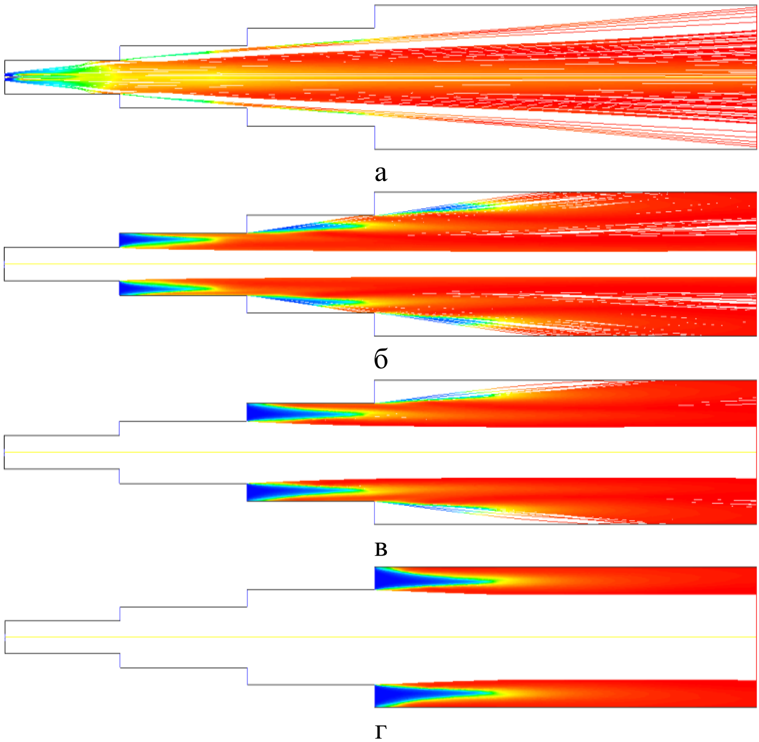


Рис. 4.26. Траєкторії вугільних частинок, введених в 1-й (а), 2-й (б), 3-й (в) та 4-й (г) ступені, зафарбовані відповідно до їх температури: мінімальна – 500 К (білий), максимальна – 2165 К (чорний)

Результати розрахунків свідчать, що на кожному наступному ступені нагрівання частини вугільного пилу буде здій-

снюватися за рахунок згоряння летких сполук і частини активного вуглецю (коксу), підготовлених у попередньому ступені, при $\alpha \leq 0{,}7$. Причому, на виході із пристрою ТХП температура багатокомпонентної горючої суміші сягає рівня 1150–1200 К, що достатньо для подальшого ефективного запалювання і стійкого горіння в котлоагрегаті при дотриманні умов, які забезпечують температуру продуктів горіння нижче межі плавління золово залишку.

4.3.2 Електроплазмохімічне ініціювання процесів горіння пиловугільної суміші

З метою підтвердження доцільності практичного використання електро-променевих технологій при спалюванні вугілля було проведено комплексні експериментальні дослідження на фізичній моделі пальникового пристрою.

Для експериментальної перевірки працездатності першого, найбільш важливого з точки зору організації ТХП, ступеню пальникового пристою з використанням не тільки ініціюючих газових домішок (водень і кисень), а й з застовуванням електричного впливу на початковій стадії запалювання вугілля було створено макетну установку.

До найбільш важливих факторів, що досягаються за допомогою запропонованої технології спалювання низькореакційного вугілля на ТЕС, в основу якої покладено принцип ВЧ і НВЧ-плазмової газифікації частини пиловугільного потоку із промотуванням процесів добавками водню й кисню, слід віднести наявність ефекту теплового удару в зоні розряду. Внаслідок ударного теплового впливу відбувається часткова іонізація потоку, генерація збуджених частинок та сублімація вуглецю, що в сукупності призводить до збільшення реакційної здатності паливної композиції. На основі аеродинамічних розрахунків визначено основні конструктивні характеристики газових трактів і реакційної камери плазмохімичного реактора для експериментального стенду [33].

З урахуванням отриманих даних розроблено експериментальний стенд із плазмохімічним реактором (ПХР), призначений для дослідження процесів спалювання дрібнодисперсного вугілля в факелі з добавками водню і кисню при додатковому впливі ВЧ і НВЧ-випромінювання [34]. Схему стенда із системами паливо- і повітроживлення наведено на рис. 4.27, а у табл. 4.8 – його основні технічні характеристики.

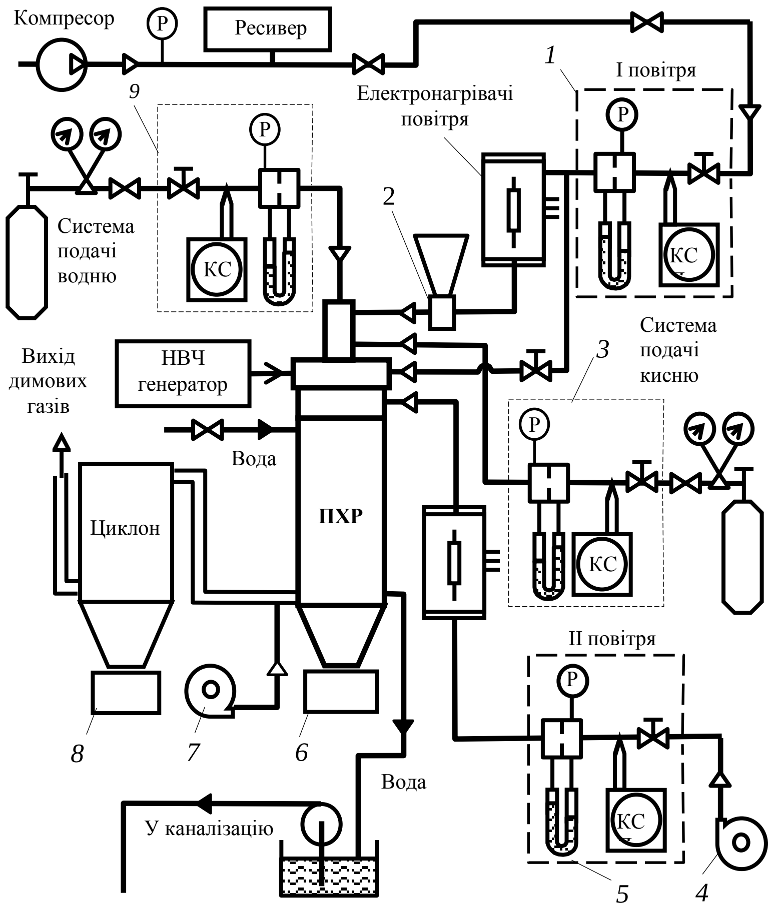


Рис. 4.27. Схема стенда з плазмохімічним реактором

Стенд містив наступні основні елементи:

– системy подачі повітря;

– систему живлення дрібнодисперсним вугільним пилом;

– систему живлення воднем;

– систему живлення киснем;

– НВЧ-генератор і стандартний прямокутний хвилевід перетином 90×45 мм із нержавіючої сталі;

– коаксіальний НВЧ-плазмотрон;

– вимірювальну апаратуру для контролю параметрів функціонування систем (тисків, температур, витрат);

– систему відбору й аналізу проб продуктів спалювання;

– контрольно-вимірювальну апаратуру для дослідження процесів у ПХР.

Таблиця 4.8

Основні технічні характеристики експериментального стенда з ПХР

Характеристика	Значення
Температура повітря на вході в ПХР, К	від 293 до 523
Температура газів у зоні факелу, К	від 800 до 1400
Витрата первинного (I) повітря, г/с	до 7
Тиск первинного повітря, МПа	від 0,12 до 0,2
Витрата вторинного (II) повітря, г/с	до 10
Тиск вторинного повітря, МПа	від 0,12 до 0,2
Витрата вугілля, г/с	від 1,0 до 15
Витрата водню, г/с	від 0,1 до 0,5
Витрата кисню, г/с	від 1,0 до 5,0
Потужність НВЧ-генератора, кВт	5
Частота НВЧ хвилі, ГГц	2,45
Довжина НВЧ хвилі, см	12,5

На схемі (рис. 4.27) позначено наступні позиції: *1, 5* – регулювальні вентилі, датчики температури і стандартні витра-

томіри; *2* – система живлення вугіллям; *3, 9* – витратомірні звужуючі пристрої; *4* – низьконапірна повітродувка; *6, 8* – золозбірники; *7* – вентилятор.

На рис. 4.28 наведено фото експериментального стенду з ПХР, а на рис. 4.29 – схему ПХР.



Рис. 4.28. Стенд з плазмохімічним реактором

Перша ступінь багатоступеневого пиловугільного пальника являє собою реактор ТХП, який виконано у вигляді циліндричної ємності з розширювачем. Через циліндричну частину корпусу реактора продувалася полідисперсна пиловугільна

аеросуміш антрациту марки АШ із повітрям, що містить додаткову кількість кисню (передбачається, що кисень попередньо змішаний з повітрям на молекулярному рівні). Через завихрювачі продувалася полідисперсна пиловугільна аеросуміш без додаткової кількості кисню.

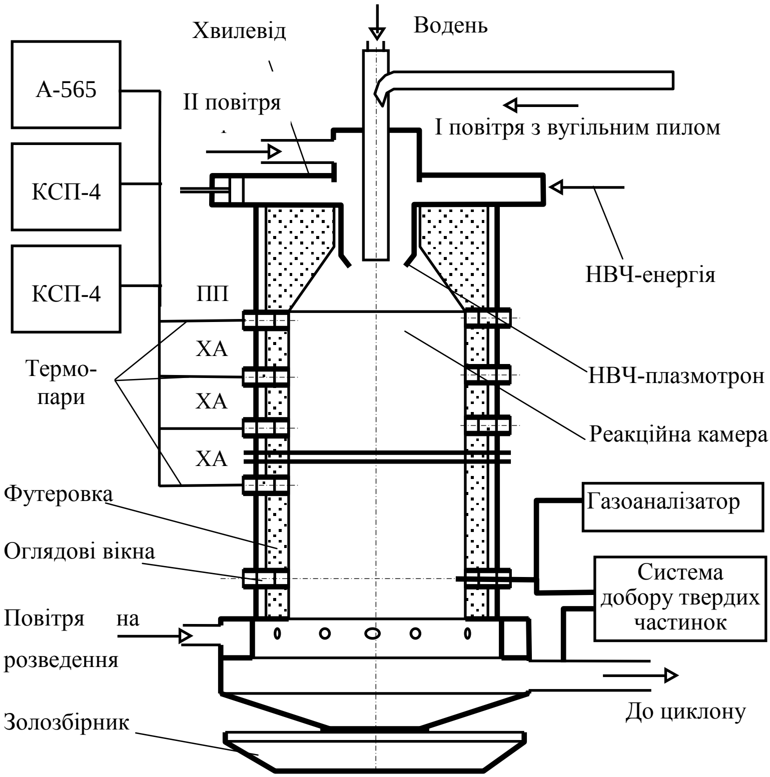


Рис. 4.29. Схема плазмохімічного реактора

Основні труднощі в організації горіння вуглецевого палива в повітряному потоці пов'язані з ускладненим процесом запалювання. Тому додаткова інжекція активних радикалів у зоні горіння й повітряному потоці дозволяє значно зменшити тривалість індукційного періоду запалювання і стабілізації горіння. Відомо, що активні радикали O, H, CH, OH, NO і

збуджені частинки аналогічні тим, що утворюються в плазмохімічних технологіях отримання водню відіграють важливу місію у процесі горіння вуглеводневого палива, як відзначалось рніше. Нерівноважний електричний розряд здатний ефективно утворювати ці активні частки в повітряно-паливній суміші. Крім того, специфічні радикали CN, C_2 NH, CH_2, що утворюються в плазмохімічних реакціях у розрядній області, можуть відігравати важливу роль у процесі стимулювання горіння палива в повітряному потоці. Зокрема відомо, що час підпалу може бути у 100 разів коротше при додатковій генерації в розряді 3 % радикальної групи CH_2. Крім того, наявність атомарного кисню в паливоповітряній суміші також додатково скорочують індукційний період запалювання.

В [35] розглянуто кінетичну модель горіння водневокисневої суміші, що містить у собі як нейтральні частинки, так і радикали, а також збуджені й заряджені частинки, що напрацьовуються у нерівноважному електричному розряді. Встановлено, що важливу роль відіграють також електронно-збуджені молекули азоту, які утворюються у високовольтному наносекундному розряді. Також слід відзначити істотний вплив різних іонів (наприклад, $N0^+$ тощо) на прискорення плазмохімічних реакцій у зоні горіння, стимульованого електричним розрядом.

Таким чином, додатковий і селективний наробок радикалів у повітряно-паливних сумішах за допомогою нерівноважних плазмових утворень є одним з основних напрямків інтенсифікації процесів підпалу й стабілізації процесу горіння пиловугільного палива в повітряному потоці.

В експериментальних дослідженнях як модельне середовище було використано водень-повітряну суміш, основні параметри якої наведено в табл. 4.9.

Експериментально доведено, що, стійке горіння спостерігалось при створенні у перетину потоку стримерного електричного розряду питомою потужністю на рівні N=2,1 Вт/см^2.

Таблиця 4.9

Основні параметри водень-повітряної суміші

Параметри суміші	Значення
Статичний тиск $p_{ст}$, МПа	<0,1
Витрата повітря, кг/с	< 0,01
Витрата водню, кг/с	<0,001
Температура газів на виході T, К	500÷700
Потужність ВЧ плазмогенератора N_0, кВт	0,25

Стримерний ВЧ розряд має ряд переваг у порівнянні з іншими типами електричних розрядів. Він, як правило, підпалюється й горить поблизу контактної поверхні змішування палива із зовнішнім повітряним потоком (поблизу найбільш значних градієнтів густини газу, фронту хімічного полум'я тощо). Таким чином, ВЧ розряд може ефективно напрацьовувати радикали в зоні змішуваня одночасно в повітряному потоці та паливі. Крім цього, ВЧ розряд може значно підвищувати локальну температуру газів в стримерному каналі.

Важливою перевагою ВЧ розряду є можливість ефективного управління процесом узгодження параметрів генератора з характеристиками плазмоутворюючого середовища, яке забезпечує максимальне питоме введення енергії до пиловугільного потоку. Отже, регульований стримерний ВЧ розряд може активно впливати на підпал і горіння пиловугільного палива в повітряному потоці. Таким чином, модульований ВЧ розряд здатен значно збуджувати контактну поверхню гетерогенного палива з повітряним потоком і тим самим інтенсифікувати режим стимульованого змішування.

За певних умов стримерний ВЧ розряд трансформується в дифузійний факельний розряд у зоні горіння повітряно-паливної суміші. У цьому випадку відбувається перебудова плазмових структур у гарячій зоні, що сприяє підвищенню ефективності взаємодії компонентів повітряно-паливної суміші.

В табл. 4.10 наведено характерні параметри плазми окремого ВЧ стримера.

Результати досліджень дозволяють зробити висновок, що ВЧ стример у повітряному потоці є енергонасиченим нерівноважним плазмовим утворенням, яке здатне стимулювати хімічні реакції шляхом генерації радикалів у повітряно-паливних сумішах. Встановлено, що електрична потужність, яка необхідна для створення плазмових утворень, дорівнює $N_d \approx 100$ Вт. Разом з тим, повна енергоємність паливної суміші досягає $N_{ch} \approx 16$ кВт. Отже, їх співвідношення складає $\eta = (N_d/N_{ch}) \approx 0{,}6$ %.

Таблиця 4.10

Характерні параметри плазми одиничного ВЧ стримера

Параметр	Значення
Електронна температура T_e, еВ	1÷10
Коливальна температура T_v, К	5000
Питома енергія q, Дж/см^3	1÷10
Термін існування ВЧ стримера T_{str}, мкс	50÷100

Дослідження процесів у першому ступені модельного зразка пиловугільного пальника (рис. 4.30) засвідчили, що стійке запалення і ефективне горіння антрациту марки АШ вдалось здійснити тільки після попереднього прогріву пальника.

Експерименти проводилися в області коефіцієнтів надлишку повітря α_Σ від 0,16 до 0,6, що є характерними для реальних режимів роботи промислових пиловугільних пальників. Підсумкові результати експериментальних досліджень процесу спалювання вугілля в реакторі представлені на рис. 4.31.

Як видно з рис. 4.31, надлишок повітря значно впливає на режим горіння і в загальному підсумку на склад продуктів згоряння. При низьких надлишках повітря переважає процес розкладання й виходу летких вугілля, у продуктах згоряння

перебуває багато горючих газів (CO, H_2, CH_4) при мінімальному змісті продуктів повного горіння (CO_2 і H_2O). Температура газів $t_г$ у цьому випадку найменша – 820 °C. Такий режим є сприятливим з огляду на надійність роботи конструкційних матеріалів пальника та подальшого запалення іншої частини вугілля після його змішування з продуктами плазмохімічної обробки розпалювальної частини вугілля.

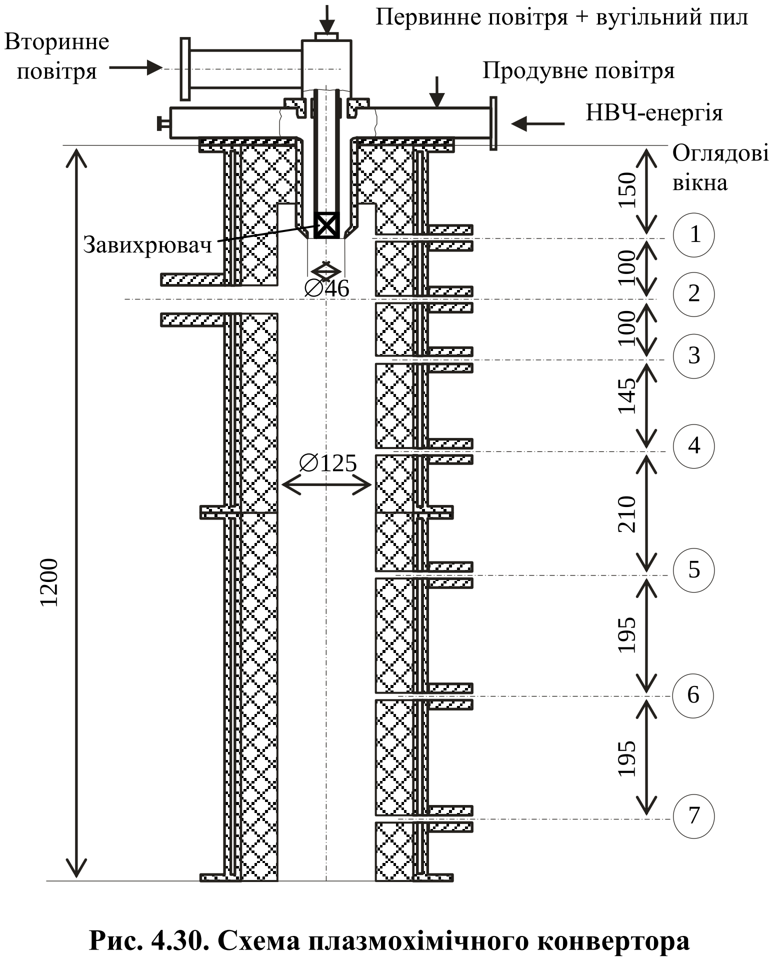


Рис. 4.30. Схема плазмохімічного конвертора

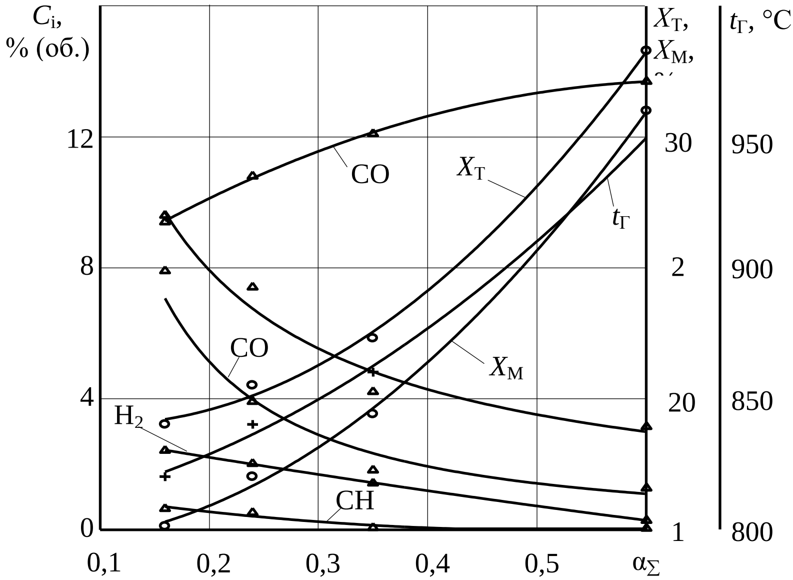


Рис. 4.31. Концентрації продуктів згоряння, ступінь конверсії вуглецю та рівні температур продуктів згоряння на виході із плазмохімічного реактора

Характеристикою процесу плазмохімічної обробки вугільного пилу є ступінь конверсії вугілля, що приведено до вхідної маси $X_М$ і теплоти $X_Т$, палива які визначаються за наступними формулами:

$$X_М = \frac{\sum m_i^c}{C^P \cdot G_{вуг.}} \cdot 100 \,,$$

$$X_Т = \frac{Q_C \cdot \sum m_i^c}{G_{вуг.} \cdot Q_H^P} \,,$$

$$m_i^c = \frac{V_{ПЗ} \cdot r_i \cdot \mu \cdot n}{2240} \,,$$

де m_i^c – вихід вуглецю в i-ому компоненті продуктів згоряння, кг/год; $V_{ПЗ}$ – об'ємна витрата продуктів згоряння, м^3/год; r_i – об’ємна концентрація i-го компонента в продуктах згоряння, %; $\mu = 12$ – маса кіломоля вуглецю, кг; n – число атомів вуглецю в молекулі i-го компонента продуктів згоряння; $Q_C =$ $= 33900$ кДж/кг – теплота згоряння вуглецю.

Звертає на себе увагу те, що значення ступеню конверсії вугілля $X_М$ і $X_Т$ значно відрізняються один від одного. Так, для режиму з $\alpha_\Sigma = 0{,}16$ ступінь конверсії по масі склала 15 %, а по теплу – 19 %. Очевидно, що при низьких надлишках повітря конверсія здійснюється за рахунок виходу найбільш калорійних легких компонентів леткої складової вугілля.

Збільшення коефіцієнту надлишку повітря до 0,24 призводить до різкої зміни складу продуктів згоряння, зокрема збільшується концентрація CO_2 і знижуються концентрації горючих газів CO, H_2, CH_4. Збільшується при цьому і ступінь конверсії вугілля відповідно до 20,5 % за енергоємністю і до 17 % за масою. Зростання концентрації CO_2 супроводжується підвищенням температури газів на виході з реактора. Подальше збільшення надлишку повітря призводить до аналогічного зниження в продуктах згоряння концентрацій горючих газів і збільшенню концентрації CO_2, що спостерігається при високих ступенях конверсії вугілля.

При коефіцієнті надлишку повітря 0,35 ступінь конверсії вугілля складає 22 % за теплом і 19,4 % за масою. Також спостерігається і зростання температури продуктів згоряння на виході з реактора. Різке збільшення ступеня конверсії вугілля спостерігається при коефіцієнті надлишку повітря на рівні 0,6. На цьому режимі значення ступеня конверсії і за теплом, і за масою максимально зближаються та перебувають на рівні від 31 до 33 %. Температура газів на виході з реактора зростає до 950 °C. Такий режим є несприятливим з огляду надійності роботи конструкційних матеріалів пальника, а також можливості шлакування реактора. Таким чином, оптимальним режи-

мом можна вважати роботу реактора з коефіцієнтом надлишку повітря на рівні 0,35÷0,4.

Аналіз газового складу продуктів згоряння показує, що в першу чергу вигорають леткі речовини, що відповідає загальновизнаному механізму горіння вугілля. Концентрація SO_2 у продуктах згоряння є невисокою і відповідає ступеню конверсії на рівні 2 %.

У проведених експериментах досягнута питома витрата електроенергії на запалення вугілля на рівні 0,09 кВт·год/кг. В умовах реальних промислових пальників питомі енерговитрати будуть значно нижче через використання вищих температур первинного і вторинного повітря.

4.3.3. Вплив фактора сублімації на процес взаємодії вуглецю з окисними компонентами

Як вже зазначалось вище, при використанні електроплазмохімічної активації перебігу процесу горіння вуглецю у високотемпературних окислювальних потоках супроводжується проходженням складних фізико-хімічних перетворень, інтенсивність залежить від рівня температур поверхні матеріалу, твердої фази, а також складу окисного середовища. Важливими елементами структури математичної моделі течії та тепломасообміну двофазного дисперсного багатокомпонентного хімічно реагуючого середовища у водневоконверсійному реакторі є моделі міжфазної та міжкомпонентної взаємодії. В разі використання НВЧ-випромінювання в системі термохімічної підготовки твердого палива до процесів, які було розглянуто вище, слід додати процеси, які пов’язані з сублімацією вуглецю з поверхні твердої частинки. Зі збільшенням температури процесу швидкість виносу маси вуглецю зростає, відбувається поступовий перехід від режиму кінетичного гетерогенного окислювання до дефузійного режиму, у якому швидкість процесу лімітується швидкістю подачі окисних компонентів до частки вуглецю. В подальшому здійснюється

перехід до режиму сублімації, у якому швидкість виносу маси різко збільшується з ростом температури поверхні твердої компоненти.

Сублімація вуглецю відноситься до високотемпературних процесів. Вона проходить за температури поверхні біля 3500 К та у більшості робіт, присвячених спільному вивченню окислювання й сублімації вуглецю, процес його гетерогенного окислювання розглядається в дифузійному наближенні.

Хімічні реакції між вуглецем та окисними компонентами газового потоку мають гетерогенний характер. Цей процес є багатостадійним. Спочатку відбувається адсорбція окисних компонентів газового потоку на поверхні частинки, що зумовлює подальший перебіг реакції, яка супроводжується зміною хімічного складу. Разом із цим проходять масообмінні процеси в прикордонному шарі, що забезпечує приплив окисних компонентів до поверхні матеріалу й відтік від неї продуктів окислювання вуглецю. Інтегральна швидкість реакції окислювання вуглецю визначається найбільш повільним з вказаних елементарних процесів.

Однією із проблем, що вимагає подальшого вивчення, є питання, яке стосується визначення: в якому вигляді компоненти газового потоку реагують із вуглецем та які хімічні сполуки є продуктом цієї взаємодії. При низьких значеннях температури поверхні частинки і малих значеннях швидкості горіння перебіг цього процесу не призводить до помітної зміни концентрацій окисних компонентів газового набігаючого потоку. В цих умовах реакція хімічної взаємодії вуглецю з окислювачем є тим елементарним процесом, який лімітує швидкість окислювання вуглецю в цілому, що відповідає кінетичному режиму окислювання.

При збільшенні температури концентрація окисних компонентів потоку газів зменшується. Це призводить до обмеження інтенсивності горіння вуглецю швидкістю подачі окисних компонентів до поверхні частинок за рахунок їх проникнення через прикордонний шар продуктів реакції, що

відповідає дифузійному режиму окислювання.

Кінцевим продуктом окислювання вуглецю при низьких температурах може бути двоокис вуглецю CO_2, а при більш високих – окис вуглецю CO. Тому в цьому процесі є кілька обмежень по швидкості підведення маси окисних компонентів до поверхні частинки, наслідком чого є формування кінетичних і дифузійних режимів горіння вуглецю залежно від рівня температури. Спочатку процес відбувається в кінетичному режимі з утворенням на поверхні частки CO_2, далі виникає дифузійний режим окислювання, при якому спостерігається нестача кисню для окислювання вуглецю до його двоокису. У процесі подальшого зростання температури спостерігається другий кінетичний режим горіння, у якому до продуктів реакції додається CO. Цей режим горіння виникає в тому випадку, коли можливість подачі окисних компонентів до частинки за рахунок дифузії обмежує подальше збільшення швидкості окислювання вуглецю. З огляду на високий рівень температур у зоні розряду можна зробити припущення про можливість існування третього кінетичного режиму, в умовах якого помітний вплив на процес має дисоціація оксиду вуглецю.

Хімічний склад газової суміші на поверхні характеризується наступним набором компонентів: O, O_2, N, N_2, NO, C, C_2, C_3, CO, CO_2, CN, Ar. При проведенні досліджень для розрахунку сумарної швидкості сублімації вуглецю загальноприйнятним є використання аддитивного підходу.

Тепло- і масоперенос у пригграничному шарі може розглядатися в рамках аналогії між цими процесами з урахуванням загороджувального ефекту емісії парової фази вуглецю в пригграничний шар. Для розрахунку швидкості гетерогенного окислювання вуглецю в [36] запропоновано використовувати закон Арреніуса. Швидкість сублімації може бути визначена за формулою Ленгмюра-Кнудсена, що має такий вигляд

$$G = \frac{\alpha_e}{4}\sqrt{\frac{8m}{\pi K T_{\text{ст}}}}\, p_{C,\text{ст}}(T_{\text{ст}})\left(1 - \frac{\overline{p}_{C,\text{ст}}}{p_{C,\text{ст}}}\sqrt{\frac{T_{\text{ст}}}{T}}\right),$$

де $\overline{p}_{C,\text{ст}}$ – парціальний тиск атомарного вуглецю на стінці; $p_{C.\text{ст}}$ – тиск насиченої пари вуглецю при температурі $T_{\text{ст}}$; K – стала Больцмана; α_e – імовірність адсорбції молекул вуглецю твердою поверхнею; m – маса молекул газу; T – температура на зовнішній межі шару Кнудсена; $T_{\text{ст}}$ − температура поверхні частинки вуглецю, К.

Як було показано вище, при моделюванні процесів горіння вуглецю, що проходять при відносно низькому рівні температур, процесом сублімації можна зневажити. Однак, у випадку процесів горіння вуглецю в плазмовому потоці високий рівень температур зумовлює необхідність урахування впливу процесів сублімації на характер перебігу процесу.

Для опису процесів горіння частинок вуглецю в [37] розглянуто дві моделі перебігу процесу, які враховують наявність сублімації (рис.4.32).

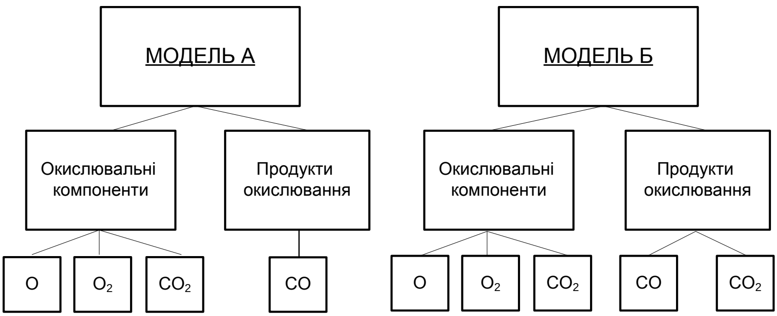


Рис. 4.32. Моделі окислювання вуглецю з урахуванням процесу сублімації

Модель А побудовано на базі припущення, що окислюючими компонентами є O и O_2, які реагують з диоксидом

вуглецю з утворенням продукта окислювання оксиду вуглецю.

Модель Б, як окисні компоненти використовує O, O_2, CO_2, з утворенням продуктів реакції – CO і CO_2. Приймається, що співвідношення масових швидкостей утворення CO і CO_2. у результаті гетерогенного окислювання вуглецю дорівнює співвідношенню η мольних концентрацій компонентів суміші на поверхні частинки. Ця умова враховує те, що гетерогенне окислення вуглецю пов'язане з фізико-хімічними перетвореннями, які здійснюються на поверхні частинки.

З урахуванням зроблених вище припущень формули для розрахунку швидкості гетерогенного окислення будуть мати такий вигляд:

– для моделі А

$$\frac{G'\Psi}{M_{\text{c}}} = Z_{\text{O}} w_1 + 2Z_{\text{O2}} + 2Z_{\text{CO2}} w_2\,; \tag{4.17}$$

– для моделі Б

$$\frac{G'\Psi}{M_{\text{c}}} = \left(Z_{\text{O}} w_1 + 2Z_{\text{O2}}\right)\cdot\frac{0{,}5+\eta}{1+\eta} + Z_{\text{CO2}} w_2 \frac{\eta}{1+\eta}\,, \tag{4.18}$$

де $Z = \dfrac{C_{i,\text{ст}}}{M_i}$ – відношення масової концентрації i-ої компоненти на поверхні до мольної маси i-ої компоненти суміші; w_1 – коефіцієнт, що враховує розходження у швидкості окислювання вуглецю атомарним і молекулярним киснем; w_2 – коефіцієнт, що враховує розходження у швидкості окислення вуглецю двоокисом вуглецю й молекулярним киснем.

У формулах (4.17), (4.18) величина Ψ визначається як

$$\Psi = \frac{\alpha_{\text{c},0} R_0 T_{\text{ст}}}{p_e M_{\text{ст}} K_w} e^{\left(\frac{E_{\text{ст}}}{R_0 T_{\text{ст}}}\right)},$$

де $\alpha_{c,0}$ – коефіцієнт конвективного теплообміну на непроникній стінці; p_e– тиск на зовнішній межі приграничного шару, Па, $M_{\text{ст}}$ – мольна маса суміші на стінці, кг/кмоль; R_0 – універсальна газова стала; K_w – предекспоненційний множник, м/с.

Безрозмірна масова швидкість G' визначається згідно з співвідношенням

$$G' = G / \alpha_{\text{c},0} ,$$

де G – масова швидкість окислювання вуглецю.

У моделі А розглядається процес рівноважної сублімації й приймається рівність тисків $\overline{p}_{C,\text{ст}} = p_{C,\text{ст}}$, що припускає зв'язок гетерогенного окислення вуглецю з гомогенними фізико-хімічними перетвореннями на поверхні частинки. Швидкість сублімації за умови включення атомів і молекул вуглецю, що випарувалися в хімічній реакції, визначається за формулою:

$$G'_{\text{суб}} = \left(\overline{\alpha}_{\text{c}} + G'_{\text{вд}}\right) \sum_{i=1}^{3} \frac{\overline{p}_{C,\text{ст}} \cdot M_{Ci}}{p_e \cdot M_{\text{ст}}} ,$$

де $G'_{\text{вд}}$ – масова швидкість вдуву парової фази вуглецю до прикордонного шару; $M_{\text{ст}}$ – мольна маса на поверхні частинки; $\overline{\alpha}_{\text{c}}$ – коефіцієнт теплообміну на проникній стінці.

У моделі Б процес сублімації вуглецю розглядається в нерівноважній постановці з використанням формули Ленгмюра-Кнудсена за умови проходження гомогенних хімічних реакцій між атомами й молекулами вуглецю та інших компонентів газової суміші. За цих умов формула для визначення масової швидкості сублімації матиме вигляд

$$G'_{\text{суб}} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\zeta_i}{\alpha_{c,0}} \frac{\overline{p}_{C,\text{ст}} - p_{C,\text{ст}}}{\sqrt{2\pi R_0 T_{\text{ст}} / M_{Ci}}} ,$$

де ζ_i – коефіцієнт акомодації поверхні стосовно молекул C_i, що показує частку молекул, адсорбованих поверхнею, із загальної чисельності тих, що зіткнулися з нею.

Для заданої величини температури $T_{\text{ст}}$ ця задача замикається рівняннями балансу маси хімічних складових і рівняннями рівноваги реакцій утворення молекулярних компонентів газової суміші.

Баланси мас хімічних елементів кисню, азоту й вуглецю записуються у формі

$$\mathrm{Z_O} + 2\mathrm{Z_{O2}} + \mathrm{Z_{NO}} + \mathrm{Z_{CO}} + 2\mathrm{Z_{CO2}} = \frac{\bar{\alpha}_{\text{c}} \mathrm{Z}^{+}_{\text{O,e}}}{\bar{\alpha}_{\text{c}} + G'_{\text{вд}}},$$

$$\mathrm{Z_N} + 2\mathrm{Z_{N2}} + \mathrm{Z_{NO}} + \mathrm{Z_{CN}} = \frac{\bar{\alpha}_{\text{c}} \mathrm{Z}^{+}_{\text{N,e}}}{\bar{\alpha}_{\text{c}} + G'_{\text{вд}}},$$

$$r(\mathrm{Z_C} + 2\mathrm{Z_{C2}} + \mathrm{Z_{C3}}) + \mathrm{Z_{CO}} + \mathrm{Z_{CO2}} + \mathrm{Z_{CN}} = \frac{\bar{\alpha}_{\text{c}} \mathrm{Z}^{+}_{\text{C,e}} + (G' + rG'_{\text{суб}})/M_C}{\bar{\alpha}_{\text{c}} + G'_{\text{вд}}},$$

де $\mathrm{Z}^{+}_{j,\text{e}}$ – відношення концентрації j-го хімічного елемента на зовнішній поверхні пригранічного шару до мольної маси відповідного атомарного компонента; r – множник, що залежить від розглянутої схеми сублімації (для моделі А приймає нульове значення, для моделі Б – одиничне).

Виконання умов рівноважного перебігу хімічних реакцій на стінці записуються у такий спосіб:

$$P^2_{\text{O,ст}} = K_{eq,\text{O2}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{O2,ст}},$$

$$P^2_{\text{N,ст}} = K_{eq,\text{N2}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{N2,ст}},$$

$$P_{\text{N,ст}} P_{\text{O,ст}} = K_{eq,\text{NO}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{NO,ст}},$$

$$P_{\text{C,ст}}^2 = K_{eq,\text{C2}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{C2,ст}},$$

$$P_{\text{C,ст}}^3 = K_{eq,\text{C3}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{C3,ст}},$$

$$P_{\text{C,ст}} P_{\text{O,ст}} = K_{eq,\text{CO}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{CO,ст}},$$

$$P_{\text{C,ст}} P_{\text{O,ст}}^2 = K_{eq,\text{CO2}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{CO2,ст}},$$

$$P_{\text{C,ст}} P_{\text{N,ст}} = K_{eq,\text{CN}}(T_{\text{ст}}) P_{\text{CN,ст}}.$$

В схемі сублімації вуглецю Б, у якій відсутнє припущення про хімічну нейтральність атомів, що випаровувались використовуються всі вищенаведені рівняння рівноваги хімічних реакцій. При розрахунку за схемою А баланси маси хімічних елементів розглядаються тільки для вуглецевих сполук.

В опублікованих результатах розрахункових досліджень процесу сублімації вуглецю [38, 39] приймалося, що швидкість віднесення маси матеріалу є сумою швидкостей його дифузійного окислювання й сублімації. При цьому вплив швидкості сублімації на швидкість окислювання враховувався зниженням дифузійного потоку кисню до стінки за рахунок ефекту емісії парів вуглецю в приграничний газовий шар.

У наведених моделях швидкість окислювання вуглецю розраховується в кінетичній постановці у всій області зміни температури поверхні.

При високих температурах на швидкість окислювання вуглецю може впливати не тільки блокування дифузійного підведення маси окисних компонентів до стінки за рахунок

сублімації вуглецю, але й проходження різних фізико-хімічних перетворень на поверхні частинки, що призводить до зміни концентрації вільного кисню. Якщо вона починає зростати, то підвищується й швидкість гетерогенного окислювання вуглецю. І навпаки, при зменшенні концентрації вільного кисню зменшується й швидкість гетерогенного окислювання вуглецю.

Якщо не враховувати гомогенні хімічні реакції, що проходять на поверхні частинки з компонентами газової суміші (моделі А), урахування процесу сублімації призводить до зниження швидкості його гетерогенного окислювання. Це пов'язане зі зменшенням концентрації вільного кисню на поверхні частинки внаслідок впливу сублімації вуглецю на інтенсивність масопереносу в дифузійному шарі.

При аналізі процесу за моделлю Б урахування участі вуглецю в гомогенних хімічних перетвореннях, що проходять на поверхні частинки, суттєво змінює фізичну картину процесу.

Поява вуглекислого газу в потоці, що набігає, може призвести до істотної зміни залежності сумарної швидкості віднесення маси матеріалу від температури поверхні. Підвищення вмісту вільного кисню на поверхні, що супроводжується ростом коефіцієнта акомодації ζ і сприяє інтенсифікації процесу гетерогенного окислювання вуглецю й збільшенню концентрації вуглецю сублімованої фази та швидкості її конденсації.

Порівняння отриманих даних розрахунків [37] з експериментальними результатами свідчать, що найкращий збіг спостерігається для значень кінетичної константи K_w від $4{,}5\cdot10^8$ до $4{,}5\cdot10^9$ м/с, що відповідає показнику ступеня $n = 8 \div 9$ у рівнянні

$$K_w = 4{,}5 \cdot 10^n .$$

На основі викладеного матеріалу можна зробити наступні висновки:

– урахування процесу сублімації суттєво впливає на

характер перебігу процесів горіння вуглецю у високотемпературних окисних газових потоках в зоні НВЧ-випромінювання водневоконверсійного реактора;

– за рахунок проходження гомогенних хімічних реакцій на поверхні між атомами й молекулами вуглецю та іншими компонентами газової суміші спостерігається збільшення швидкості окислювання вуглецю, яка виявляється вищою, ніж при відсутності сублімації.

Таким чином, при моделюванні процесу горіння частинок вуглецю у високотемпературних окисних газових потоках у зоні СВЧ-випромінювання застосування моделі, у якій процес сублімації вуглецю розглядається в нерівноважній постановці, дозволяє найбільш повно врахувати закономірності спільного перебігу гетерогенного окислювання вуглецю та його сублімованої парової фази.

Енергетична ефективність конверсії твердого палива в екологічно чистий енергоносій – водень – наведено на рис. 4.33.

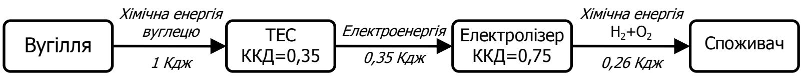


Рис. 4.33. Схема ефективності перетворення енергії вуглецю вугілля і природного газу в хімічну енергію $H_2 + O_2$ при використанні електроенергії, що виробляється на ТЕС

Аналіз даних показує, що використання електролізної техніки з ККД 75 % (що відповідає показникам сучасних електролізерів) в системах трансформації енергії вугілля в хімічну енергію системи «$H_2 + O_2$» ефективність перетворення становить 26 %. Отримані гази доцільно використовувати в енергетичних установках, або паливних елементах, а також можуть розглядатися як самостійні комерційні продукти. На рис. 4.34 наведена схема використання водневої технології для стабілізації горіння високозольного низькореакційного вугілля.

Аналіз техніко-економічної ефективності застосування

воднево-кисневої технології спалювання низькореакційного вугільного пилу на прикладі енергоблоку потужністю 300 МВт дозволив скласти енергетичні паливні потоки для котельного агрегату при традиційному спалюванні вугільного пилу з додатковою подачею природного газу і при воднево-кисневій технології спалювання вугільного пилу типу АШ (рис. 4.35).

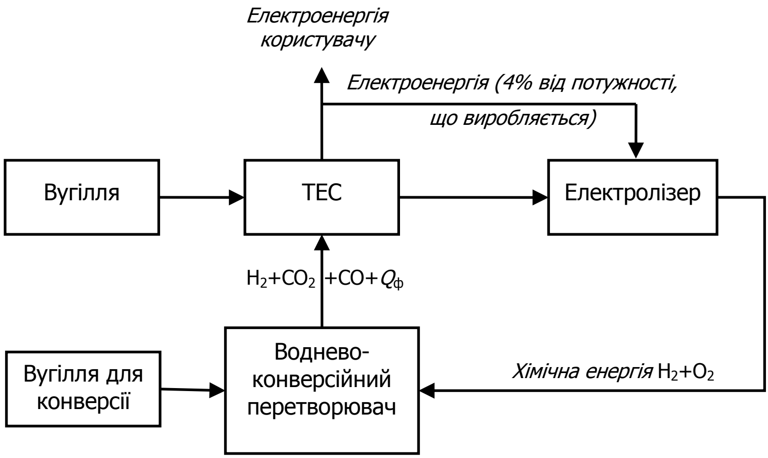


Рис. 4.34. Схема використання водневої технології для стабілізації горіння високозольного низькореакційного вугілля

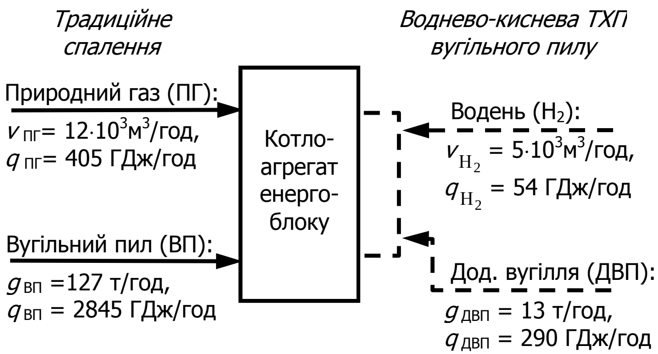


Рис. 4.35. Паливні складові котельного агрегата енергоблоку ТЕС (N_e = 300 МВт, $\tau_{рік}$ ≈ 6000 год/рік)

Результати проведених досліджень дозволяють зробити наступні висновки:

– необхідна кількість електролізерів продуктивністю ~500 м^3/год (H_2) становить n = 10 од. Сумарна потужність, що споживається електролізерами, складає 20·10^3 кВт, тобто ~7 % від номінальної потужності енергоблоку;

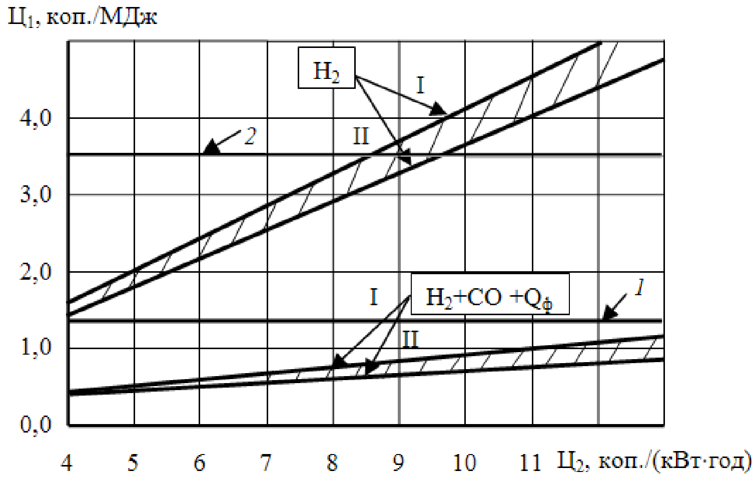
– сумарний рівень енергії, що вводиться з воднем і киснем в зону термохімічної підготовки вугільного пилу за цією технологією, у порівнянні з енергією при подачі природного газу безпосередньо в котельний агрегат, знижується приблизно в 7 разів, тобто з 14 до 2 % від тепла, внесеного вхідним вугільним пилом;

– для енергоблоку ТЕС потужністю 300 МВт з терміном експлуатації 6000 годин на рік сумарна витрата природного газу становить ~72·10^6 м^3/рік, а водню – ~30·10^6 м^3/рік;

– додаткова витрата вугільного пилу АШ за запропонованою технологією (з урахуванням загального теплового балансу) складе ~94·10^3 т/рік, при цьому сумарні витрати вугілля складатимуть (з урахуванням підвищення теплового ККД котельного агрегату) ~840·10^3 т/рік.

Отже, річна економія за паливною складовою енергоблоку потужністю 300 МВт (при впровадженні воднево-кисневої технології спалювання вугілля низького гатунку) може скласти (7–10)·10^6 дол. США (навіть без урахування додаткового зниження екологічних збитків, а також підвищення експлуатаційної економічності, параметричної надійності й ресурсу енергоблоку). За цих умов окупність впровадження такої технології не перевищить 1,5–2 роки.

На рис. 4.36 наведені дані розрахунків вартісних показників енергії, що вводиться з "підсвітлюючим" газом, (воднем або синтез-газом), одержуваним за пропонованою технологією залежно від собівартості електроенергії на ТЕС. У цьому випадку водень або синтез-газ слід розглядати як внутрішньостанційний продукт, що не виходить за межі ТЕС.



H_2+CO+$Q_ф$ – *енергія, що вводиться в топку котельного агрегата при водневo-паровуглецевій конверсії вугілля* ($Q_ф$ – *фізичне тепло реагентів на виході з газифікатора*)

Рис. 4.36. Вартість одиниці енергії в природному газі, водні й синтез-газі при використанні електролізної технології:
1 – вартість 10^3 кДж у природному газі при ціні $ 100 за 1000 м^3; *2* – те ж за ціною $ 250 за 1000 м^3; I – при питомих витратах на електроліз 4,5 кВт·год/м^3 (H_2); II – те ж при 4,0 кВт·год/м^3 (H_2)

При існуючій кон'юнктурі цін на природний газ і стійкій тенденції до її збільшення вартість одиниці енергії у водні, який одержується шляхом електролізу, дорівнює вартості аналогічного показника природного газу за умови, що для виробництва водню використовується електроенергія, яка відбирається для забезпечення власних потреб ТЕС за внутрішньостанційною собівартостю, нижчою за оптову закупівельну ціну.

Обмеженість запасів природного газу й нафти в Україні диктує необхідність створення енерготехнологічних комплексів на базі ТЕС та АЕС, які б забезпечили заміну природного газу за рахунок виробництва водню й кисню і їх подальшого використання для реалізації наступних завдань:

– забезпечення ефективного спалювання на ТЕС вітчизняних високозольних низькореакційних вугіль без застосування природного газу й мазуту;

– додаткового виробництва синтетичних газоподібних і рідких енергоносіїв для інших галузей споживання (на основі переробки вугільного пилу з використанням водяної пари, водню й кисню, а також високоефективного застосування ВЧ і НВЧ-плазмових технологій).

Можливі схеми таких вугільно-водневo-кисневo-плазмових енерготехнологічних комплексів наведені на рис. 4.37.

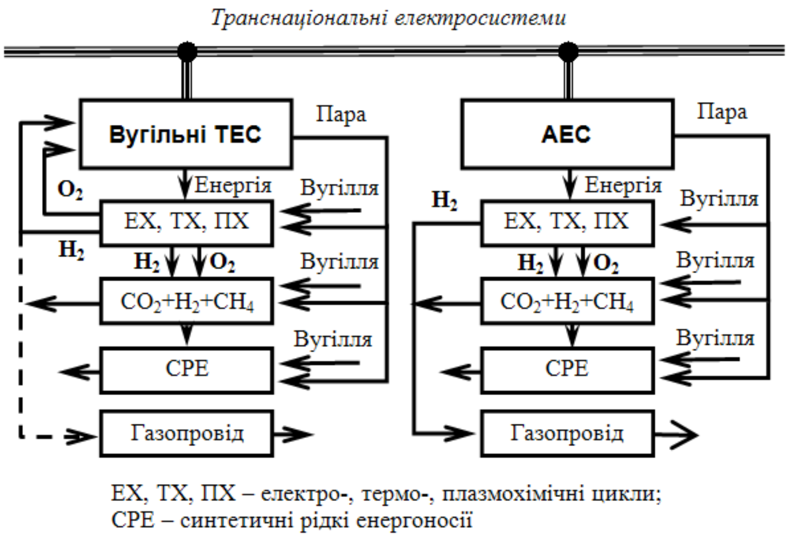


Рис. 4.37. Вугільно-водневo-кисневий енерготехнологічний комплекс майбутнього

Слід зазначити, що рівень втілення водневих технологій буде визначати конкурентоспроможність національних економік на світових ринках протягом найближчих 5–10 років.

Як позитивний приклад слід назвати результати роботи компанії Plug Power Ink. (США), яка вже сьогодні випускає водневo-технологічні комплекси, котрі використовуються для

систем резервного електроживлення.

Враховуючи світовий досвід, в Україні також слід розширити спектр науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт в галузі новітніх енерготехнологій шляхом цільового стартового фінансування під конкретні напрямки, в першу чергу, на пілотні проекти зі створення воднево-технологічного комплексу на базі однієї з вугільних ТЕС України.

ЛІТЕРАТУРА

Перелік джерел до глави 1

1. Подгорный А.Н. Водород и энергетика / А.Н. Подгорный, И.Л. Варшавский, А.И. Приймак. – Киев: Наукова думка, 1984. – 144 с.

2. Hydrogen Energy and Fuel Cells. A vision of our future // Final report of the High Level Group (EUR 20719 EN). – European Commission, 2003. – 36 p.

3. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

4 Численное моделирование водородно-кислородной термохимической подготовки низкосортного угля / В.В. Соловей, В.Е. Костюк, П.М. Канило, К.В. Костенко // Проблемы машиностроения. – 2010. – Т. 13, №1. – С. 80-88.

5. Альтернативные технологии сжигания низкореакционных углей в теплоэнергетических установках без дополнительного использования мазута или природного газа / П.М. Канило, Д.М. Ваврив, К. Шунеман, В.В. Соловей, В.Е. Костюк, К.В. Костенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006. – № 10 (36). – С. 82-90.

6. Мацевитый Ю.М. Перспективы использования энергетических ресурсов на основе водородных технологий / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, А.А. Тарелин // Научно-производственный журнал «Экология и промышленность». – 2014. – № 4. – С. 10-22.

7. Ramachandran R. An overview of industrial uses of hydrogen / R. Ramachandran, R.K. Menon // Int. J. Hydrogen Energy. – 1998. – 23, № 7. – P. 593-598.

8. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов,

Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

9. Козин Л.Ф. Водородная энергетика и экология / Л.Ф. Козин, С.В. Волков. – Киев: Наукова думка, 2002.– 335 с.

10. Повышение энергоэффективности работы турбоустановок ТЭС и ТЭЦ путем модернизации, реконструкции и усовершенствования режимов их эксплуатации / Ю.М. Мацевитый, Н.Г. Шульженко, В.В. Голощапов и др.: Под общ. ред. Ю.М. Мацевитого; НАН Украины, Институт проблем машиностроения. – Киев: Наукова думка, 2008. – 366 с.

11. Гольцов В.А. На пути к водородной экономике: планетарные и региональные аспекты / В.А. Гольцов, Т.Н. Везироглу, Л.Ф. Гольцова // Вестник водородной экономики и экологии. – 2004. – № 1. – С. 18-28.

Перелік джерел до глави 2

1. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

2. Шпилърайн Э.Э., Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпилърайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

3. Есельсон Б.Н. Свойства жидкого и твердого водовода / Б.Н. Есельсон, Ю.П. Благой, В.Н. Григорьев, В.Г. Манжелий и др. – М.: Изд-во стандартов, 1969. – 135 с.

4. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия. – М.: Госстандарт СССР, 1990. – 27 с.

5. Козин Л.Ф. Водородная энергетика и экология / Л.Ф. Козин, С.В. Волков. – Киев: Наукова думка, 2002.– 335 с.

6. Варшавский И.Л. Энергоаккумулирующие вещества и их использование / И.Л. Варшавский. – Киев: Наукова думка, 1980. – 238 с.

7. Виплавлення феросілікоалюмінію з відходів збагачення вугілля / О.І. Литвиненко, В.А. Громов, С.В. Янко, Е.С. Чупріна, Б.А. Трошенькін // Металлургия. Тр. Запорожской гос. инженерной академии. – 2004. – Вып. 10. – С. 33-37.

8. Варшавский И.Л. Опыт эксплуатации реактора периодического действия для получения водорода из воды с помощью ферросилиция / И.Л. Варшавский, Б.А. Трошенькин, В.В. Редько // Проблемы машиностроения. – 1980. – № 11. – С. 106-111.

9. Щербина К.Г. Активация ЭАВ для получения водорода из воды / К.Г. Щербина // Сб. Вопросы атомной науки и техники. – М.: Ин-т атомн. энергии им. Курчатова, 1977. – Вып. 2. – С. 56-59.

10. Козин Л.Ф. Изучение скорости взаимодействия с водой и микроструктура алюминий-галлиевых сплавов / Л.Ф. Козин, Р.Г. Сармузина // Журн. Прикладной химии. – 1981. – Т. 54, № 10. – С. 2176.

11. Щербина К.Г. Алюмолитиевый композитный состав и его некоторые кинетические характеристики / К.Г. Щербина // Сб. научный работ по химии. – Алма-Ата: Каз. гос. ун-т, 1983. – Вып. 7. – С. 544-555.

12. Трошенькин В.Б. Тепломассообмен при взаимодействии активированного алюминия с водой / В.Б. Трошенькин // Вестник Харьк. политехн. ун-та. – 1999. – № 49. – С. 14-18.

13. Трошенькин В.Б. Термодинамика процесса получения водорода при взаимодействии алюминия, кремния и железа с водой / В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 6. – С. 181-189.

14. Зипунников Н.Н. Термодинамика и кинетика вытеснения водорода из воды многокомпонентными сплавами / Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2009. – № 4. – С. 35-42.

15. Трошенькин В.Б. Тепломассообмен при взаимодействии активированного алюминия с водой / В.Б. Трошенькин // Вестник Харьк. политехн. ун-та. – 1999. – № 49. – С. 14-18.

16. Козин Л.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л.В. Козин, С.В. Волков. – Киев: Наукова думка, 2006. – 776 с.

17. Щербина К.Г. Влияние давления на процессы генерации водорода / К.Г. Щербина // Проблемы машиностроения. – 1983. – Вып. 20. – С. 86-87.

18. Сокольский Д.В. Активация алюминия для получения водорода из воды / Д.В. Сокольский, Р.Г. Самурзина Р.Г. // Metl. Jut.Soc.Electrochem, Dubrovnik, Cavtal, Extend, Abstr. – 1981. – Vol.2, S1. – P. 705.

19. Кривцова В.И. Влияние давления на получение водорода при взаимодействии гидрореагирующих составов с водой / В.И. Кривцова // Проблемы машиностроения. – 1992. – Вып. 37. – С. 109-113.

20. Трошенькин В.Б. Метод расчета реакторов для производства водорода из воды и с помощью сплавов кремния и алюминия / В.Б. Трошенькин // Экология химической техники и биотехнологии. – 1996. – № 1. – С. 107-111.

21. Зипунников Н.Н. Зависимость полноты реакции получения водорода от основных параметров процесса. / Н.Н. Зипунников, Б.А. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2010. – № 4. – С. 28-32.

22. Кравченко О.В. Исследование тепловых процессов в генераторах водорода на основе гидрореагирующих веществ / О.В. Кравченко, В.Б. Пода // Авиационно-космическая техника и технология. – 2003. – Вып. 42/7. – С. 57-60.

23. Кравченко О.В. Тепломассообмен при химическом кипении на поверхности вертикального цилиндрического столбца / О.В. Кравченко В.Б. Пода // Проблемы машиностроения. – 2002. – Т. 5, № 1. – С. 65-72.

24. Исследование процесса газообразования в генераторах водорода на основе гидрореагирующих веществ / О.Ю. Калекин, В.И. Кривцова, В.Б. Пода, О.В. Кравченко // Тепломассобмен – ММФ: тез. докл. Минского международного форума. – Минск, 1988. – С. 52-53.

25. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе. / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2009. – № 8. – С. 22-27.

26. Трошенькин В.Б. Состояние разработок по исследованию процесса и конструирования оборудования получения водорода из воды с использованием сплавов / В.Б. Трошенькин, Н.Н. Зипунников // Вестник НТУ „ХПИ”. – 2008. – № 12. – С. 51-55.

27. Зипунников Н.Н. Разработка процесса получения водорода из воды с использованием сплавов на основе кремния и алюминия / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 3. – С. 51-55.

28. Соловей В.В. Метод расчета генераторов водорода открытого типа, использующих гидрореагирующие вещества / В.В. Соловей, В.Б. Пода // Проблемы машиностроения. – 2004. – Т. 7, № 3.– С. 76-81.

29. Абрамов Ю.А. Системы хранения и подачи водорода на основе твердых веществ для бортовых энергетических установок / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова, В.В. Соловей. – Харьков: Фолио, 2002. – 369 с.

30. Инструкция по безопасности эксплуатации баллонных газогенераторов АВГ-45 и баллонов для хранения водорода / Главное управление гидрометеорологической службы при Совете Министров СССР. – М.: ГИМИЗ, 1966. – 62 с.

31. Варшавский И.Л. Конструирование реакторных установок для получения водорода из воды с помощью энергоаккумулирующих веществ / И.Л. Варшавский, Б.А. Трошенькин, А.В., Нежурин // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика. – 1987. – Вып. 1(5). – С. 118-119.

32. Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей / А.И. Мищенко. – Киев: Наукова думка, 1984. – 142 с.

33. Канило П.М. Автомобиль и окружающая среда / П.М. Канило, И.С. Бей, А.И. Ровенский. – Харьков: Прапор, 2000. – 304 с.

34. Канило П.М. Автотранспорт. Топливно-экологические проблемы и перспективы / П.М. Канило. – Харьков: ХНАДУ, 2013. – 272 с.

35. Экологизация автомобильно-дорожного комплекса и экологическое право / Н.В. Внукова, В.В. Соловей, В.Г. Кононенко и др. – Харьков: ФЛП Бровин А.В., 2015.– 264 с.

36. Соловей В.В. Эколого-экономический анализ эффективности использования альтернативных топлив на автотранспорте / В.В. Соловей, П.М. Канило // Вісник Інженерної академії України. – 2011. – № 2. – С. 121-127.

37. Васильев А.И. Эколого-экономические проблемы канцерогенного загрязнения атмосферы городов автомобильным транспортом / А.И. Васильев, П.М. Канило, В.В. Соловей // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2014. – № 3 (53). – С. 113-124.

38. Вплив енерго-екологічних факторів на конкурентоздатність водню як моторного палива (в транспортних енергоустановках) / В.В. Соловей, Н.В. Внукова, А.В. Гриценко, П.М. Канило // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 5/8(71). – С. 41-46.

39. Водородные экотехнологии – инновационная составляющая проблемы повышения экологической безопасности транспортной и стационарной энергетики / А.В. Гриценко, В.В. Соловей, П.М. Канило, Н.В. Внукова // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2012. – Вып. 55.– С. 32-37.

40. Системы и элементы глубоководной техники подводных исследований: Справочник / В.С. Ястребов, Г.П. Соболев, А.В. Смирнов и др. – Л.: Судостроение, 1981. – 304 с.

41. Гидрореагирующие вещества в системах глубоководных комплексов и плавсредств / В.Б. Пода,

В.Е. Герасименко, О.Ю. Калекин и др. // Судостроительная промышленность. Сер. Подводное ВМО. – 1989. – № 7. – С. 58-62.

42. Современные способы подъема судов / Н.П. Дгебуадзе, Э.Л. Шлисс, В.И. Карев // ММФ, ЦВНТИ: Обзорная информация. Сер. Аварийно-спасательные и подводно-технические работы. – 1976. – 71 с.

43. Подводная технология / В.А. Коробов, В.С. Левин, А.В. Лукошков и др. – Л.: Судостроение, 1981. – 240 с.

44. Соловей В.В. Перспективы использования водорода в подводных средствах / В.В. Соловей, В.Б. Пода, В.И. Кривцова // Проблемы машиностроения. – 1999. – Т. 2, № 1-2. – С. 87-92.

45. Некоторые вопросы использования гидрореагирующих веществ для продувки объемов водородом / В.Б. Пода, М.А. Ярош, В.Е. Герасименко и др. // Сборник в/ч 20914. – 1985. – Вып. 7. – С. 23-26.

46. Щербина К.Г. О твердофазных продуктах реакции в процессах генерации водорода / К.Г. Щербина // Проблемы машиностроения. – Киев: Наук. Думка, 1983. – Вып. 20. – С. 28-33.

47. А.с. 1482079 СССР, МКИ В 63 G 8/24. Плавучее средство для подъема груза / В.Б. Пода, Б.С. Попов (СССР).– Опубл. 22.01.1989.

48. А.с. 1434678 СССР, МКИ В 63 G 8/24. Генератор водорода погружаемого плавсредства / В.Б. Пода, В.Е. Герасименко, Д.В. Кузьмин и др. (СССР). – Опубл. 01.07.1988.

49. Пода В.Б. Метод расчета генераторов водорода открытого типа, использующих гидрореагирующие вещества / В.Б. Пода, В.В. Соловей // Проблемы машиностроения. – 2004. – Т. 7, № 3. – С. 76-81.

50. Гумницкий Я.М. Гидродинамика и массобмен между твердым телом и жидкостью, сопровождающийся газообразованием в условиях свободного падения / Я.М. Гумницкий,

В.И. Кривошеев // Инж.-физ. журн. – 1983. – Т. XLV, № 1. – С. 320-323.

51. Кривцова В.И. Глубоководные генераторы водорода на гидрореагирующих веществах / В.И. Кривцова, Д.В. Кузьмин, В.Б. Пода // Проблемы машиностроения. – 1998. – Т.1, № 3-4. – С.146-149.

52. А.с. 1536694, СССР, МКИ В 63 G 8/24. Газогенератор / О.Ю. Калекин, В.В.Соловей, В.И. Кривцова, Г.Н. Кеворкян, О.В. Кравченко (Украина). − No 4434746/31-11; заявл. 31.05.1988; опубл. 15.09.1989.

53. А.с. 1536693 СССР, МКИ В 63 G 8/24. Погружное плавучее средство / О.Ю. Калекин, В.В. Соловей, В.И. Кривцова, О.В. Кравченко (Украина). − No 4434738/31-11; заявл. 31.05.1988; опубл. 15.09.1989.

54. Пода В.Б. Тепломасообмін в глибоководних генераторах водню на основі гідрореагуючих речовин: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.14.06 – "Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика" / Пода Вадим Борисович; Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України. – Харків, 2004. – 23 с.

55. Абрамов Ю.А. Системы хранения и подачи на основе гидрореагирующих составов / Ю.А. Абрамов, В.И. Кривцова // Вестник Харьк. госуд. автомобильно-дорожного техн. университета: сб. науч. тр. – Харьков: ХГАДТУ, 1998. – Вып. 8. – С. 47-50.

56. Кривцова В.И. Перспективы использования водорода в подводных средствах / В.И. Кривцова, В.Б. Пода, В.В. Соловей // Проблемы машиностроения. – 1999. – Т.2, № 1-2. – С.87-92.

57. Пода В.Б. Система хранения и подачи водорода на основе гидрореагирующих весществ / В.Б. Пода // Проблеми економії енергії: зб. Матеріалів 1У Міжн. наук.-практ. конф., 8-12 жовтня 2003 р. – Львів: Національний університет "Львівська політехніка". – 2003. – С. 160-161.

58. Подгорный А.Н. О возможности движения тел под действием переменной гравитационной силы / А.Н. Подгорный,

И.Л. Варшавский, А.С. Куценко // Долк. АН УССР. – 1976. – № 3. – С. 236-239.

59. Варшавский И.Л. Исследование стационарных режимов движения тел переменной плотности / И.Л. Варшавский, А.С. Куценко, А.Я. Беус. – Харьков, 1977. – 29 с. – (Препринт / АН УССР, Ин-т пробл. мшиностроения; 30).

60. Баз Сейрег. Оптимальное проектирование подводных планеров / Баз Сейрег // Тр. Амер. о-ва инж.-мех. – 1975, № 1. – С. 216-222.

61. Башкатов В.А. Гидрореактивные пропульсивные установки / В.А. Баштанов, П.П. Орлов, М.И. Федосов. – Л.: Судостроение, 1977. – 296 с.

62. Быховский И.А. Как создавался водометный движитель / И.А. Быховский. – Л.: Судостроение, 1966. – 136 с.

63. Куликов С.В. Водометные движители. Изд. 2-е. / С.В. Куликов, М.Ф. Храмкия. – Л.: Судостроение, 1973. – 311 с.

64. Акимов П.П. Судовые силовые установки / П.П. Акимов. – М.: Морской транспорт, 1962. – 508 с.

65. Алексеев Г.Н. Морские подводные двигатели / Г.Н. Алексеев, В.С. Муругов. – М.: Транспорт, 1964. – 122 с.

66. Gordine M.T. Proceedings International Symposium of Electrohy-drodynamics / M.T. Gordine // Massachusetts Institute of Technology, USA. – 1964. – P. 164.

67. Бородин В.А. Распыление жидкостей / В.А. Бородин, Ю.Ф. Дитякин, Л.А. Клячко. – М.: Машиностроение, 1967. – 208 с.

68. Рахматуллин Х.А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемых сред / Х.А. Рахматуллин // ПММ. – 1956. – Т. 20, Вып. 2. – С. 184-195.

69. Дейч М.Е. Газодинамика двухфазных сред / М.Е. Дейч, Г.А. Филипов. – М.: Энергия, 1968. – 423 с.

70. Мокеев Ю.Г. Параметры гидродинамического взаимодействия фаз в элементах газожидкостных двигателей / Ю.Г. Мокеев, С.Н. Окунев, С.М. Сребнюк // Тезисы докладов

XXII конференции по теории корабля, вып. 3. – Л.: Судостроение, 1973.- С.77-80.

Перелік джерел до глави 3

1. Шпильрайн Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

2. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO_2 в ВЧ- и СВЧ-разрядах / В.А. Легасов, В.К. Животов, Е.Г. Крашенинников и др. // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 238, № 1. – С. 66-74.

3. О разложении воды в неравновесной плазме / В.П. Богин, В.А. Легасов, В.Д. Русанов и др. // Атомно-водородная энергетика и технология. – М.: Атомиздат, 1978.– Вып. 2. – С.206-211.

4. Конверсия паров метанола и этанола в разряде с сильно неоднородным распределение электрического поля / В.И. Голота, Д.В. Кудин, С.В. Родионов и др. // ВАНТ. Сер. Плазменная электроника и новые методы ускорения. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. –№ 4. –С. 199-203.

5. Decomposition of dichloroethane vapor in barrierless discharge / V.I. Golota, L.M. Zavada, O.V. Kotukov et al. // PAST. Ser. Plasma Electronics and New Methods of Acceleration. – Kharkov: NSC KIPT, 2010. – In press.

6. Jndarto A. Partial Oxidation of Methane with Sol-Gel Fe/Hf/YSZ Catalyst in Dielectric Barrier Discharge: Catalyst Activation by Plasma / A. Jndarto, Jae-Wook Choi et al. // J. of Rare Earths. – 2006. – V. 24, N. 5. – P. 513-518.

7. Sarmiento B. Hydrogen Production by Reforming of Hydrocarbons and Alcohols in a Dielectric Barrier Discharge / B. Sarmiento, J. Brey et al. // J. of Power Sources. – 2007. – V.169. – P. 140-143.

8. Golota V.I. Influence of electronegative admixtures on atmospheric pressure discharge in N_2/O_2 mixture. Abstract. /

V.I. Golota, L.M. Zavada, B.B. Kadolin et al. // Book of abstracts part 2, 13th International Congress on Plasma Physics. May 22-26, Kiev, Ukraine. – 2006. – P. 246.

9. Экспериментальные исследования пространственно-временных характеристик излучения отрицательной короны в режиме импульсов Тричела. / В.И. Голота, В.И. Карась, Б.Б. Кадолин и др. // Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил. – 2008. – Вып. 2 (69). – С.134-138.

10. Особенности излучения коронного разряда отрицательной полярности в воздухе в режиме импульсов Тричела / Л.М. Завада, Б.Б. Кадолин, О.В. Болотов и др. // Вісник Харківського університету. Сер. фізична: Ядра, частинки, поля. – 2007. – № 777, Вип. 2 (34). – С. 95-100.

11. Экспериментальные исследования развития катодо-направленного стримера в воздухе при повышенных давлениях / О.В. Болотов, В.И. Голота, Б.Б. Кадолин и др. // ВАНТ. – 2008. – № 4. – С. 204-207.

12. Manuilenko O.V. Ion energy and ion angular distributions in RF capacitively coupled plasma sources: pure argon and argon-oxygen mixtures / O.V. Manuilenko, K.M. Minaeva, V.I. Golota // Problems At. Sci. Technol. Ser. Plasma Electron. New Methods Accelerat. – 2006. – V. 6. – P. 228-230.

13. Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges:benchmarks and kinetic effects / H.C. Kim, F. Iza, S.S. Yang et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. 283-301.

14. Ion energy distribution control in single and dual frequency capacitive plasma sources / J.K. Lee, O.V. Manuilenko, N.Y. Babaeva et al. // Plasma Sources Sci. Technol. – 2005. – V. 14. – P. 89-97.

15. Birdsall C.K. Particle-in-Cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms / C.K. Birdsall // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1991. – V. 19. – P. 65-85.

16. DiCarlo J.V. Solving the spatially dependent Boltzmann's equation for the electron velocity distribution using flux corrected

transport / J.V. DiCarlo, M.J. Kushner // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 66. – P. 5763-5774.

17. Numerical modelling of atmospheric pressure gas discharges leading to plasma production / G.E. Georghiou, A.P. Papadakis, R. Morrow et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 32. – P. 303-328.

18. Kolobov V.I. Striations in rare gas plasmas / V.I. Kolobov // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2006. – V. 39. – P. 487-506.

19. Huanga F.Y. A hybrid model for particle transport and electron energy distributions in positive column electrical discharges using equivalent species transport / F.Y Huanga, M.J. Kushner // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 71. – P. 5090-5098.

20. Kushner M.J. Modelling of microdischarge devices: plasma and gas dynamics / M.J. Kushner // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – V. 38. – P. 1633-1643.

21. Monte Carlo-fluid hybrid model of the accumulatioln of dust particles at sheath edges in RF discharges / T.J. Sommerer, M.S. Barnes, J.H. Keller et al. // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59. – P. 638-640.

22. Birdsall C.K. Plasma physics via computer simulation / C.K. Birdsall, A.B Langdon. – Bristol: Publ. by Adam Hilger, 1991. – 479 p.

23. Serikov V.V. Particle-in-Cell plus direct simulation Monte Carlo (PIC-DSMC) approach for self-consistent plasma-gas simulations / V.V. Serikov, S. Kawamoto, K. Nanbu // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1999. – V. 27. – P. 1389-1398.

24. Simulation of capacitively coupled single and dual frequency RF discharges / J.K. Lee, N.Y. Babaeva, O.V. Manuilenko et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2004. – V. 32. – P. 47-53.

25. Manuilenko O.V. Ion energy and angular distributions in RF capacitively coupled plasma sources / O.V. Manuilenko, K.M. Minaeva // Problems At. Sci. Technol., Ser. Plasma Electron. New Methods Accelerat. – 2006. – V. 5. – P. 116-121.

26. Sommerer T.J. Numerical investigation of the kinetics and chemistry of rf glow discharge plasmas sustained in He, N2, 02,

He/N2/02, He/CF4/02, and SiH4/NH3 using a Monte Carlo-fluid hybrid model / T.J. Sommerer, M.J. Kushner // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71. – P. 1654-1673.

27. Li C. Avalanche-to-Streamer Transition in Particle Simulations / C. Li, U. Ebert, W.J.M. Brok // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2008. – V.36. – P. 910-911.

28. Three-dimensional Monte Carlo/particle-in-cell Simulations of the discharge pulse in an AC-PDP cell / V.N. Khudik, A. Shvydky, V.P. Nagorny et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2005. – V. 33. – P. 510-511.

29. Ion energy distribution in alternating-current PDP cell / Y.K. Shin, J.K. Lee, C.H. Shon et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1999. – V. 38. – P. L174-L177.

30. Shon C.H Striation phenomenon in the plasma display panel / C.H. Shon, J.K. Lee // Phys. of Plasmas. – 2001. – V. 8. – P. 1070-1080.

31. Iza F. Electron kinetics in RF atmospheric-pressure microplasmas / F. Iza, J.K. Lee, M.G. Kong // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99. – P. 075004.

32. Hagelaar G.J.M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models / G.J.M. Hagelaar, L.C. Pitchford // Plasma Sources Sci. Technol. – 2005. – V. 14. – P. 722-733.

33. Morgan W.L. A time-dependent Boltzmann solver for partionally ionized plasmas / W.L. Morgan, B.M. Penetrante // Computer Physics Communications. – 1990. – V. 58. – P. 127-152.

34. Kulikovsky A.A. Positive streamer between parallel plate electrodes in atmospheric pressure air / A.A. Kulikovsky // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1997. – V. 30. – P. 411-450.

35. Guo J.M. Comparisons of multidimentional non-equilibrium and equilibrium fluid and Monte Carlo models for streamers / J.M. Guo, C.H.J. Wu // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1993. – V. 26. – P. 487-492.

36. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1992. – 536 с.

37. Meunier J. Numerical model of an ac plasma display panel cell in neon-xenon mixtures / J. Meunier, P. Belenguer, J.P. Boeuf // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P. 731-745.

38. Карп И.Н. Обезвреживание и утилизация низкоконцентрированных метано-воздушных шахтных вентиляционных выбросов / И.Н. Карп // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1995. – № 5. – С. 18-21.

39. Карп И.Н. Метан угольных пластов в Украине: факты и перспективы / И.Н. Карп, Ю.А. Боксерман, В.Л. Сапрыкин // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1994. – № 1. – С. 3-10.

40. Соловей В.В. Энергоэкологические аспекты утилизации метано-воздушных смесей / В.В. Соловей, Н.В. Внукова, С.А. Коверсун // «Вестник» Харьковского нациионального автомбильно-дорожного университета: сб. научн. трудов. – 2006. – Вып. 34-35. – С. 172-174.

41. Моргунов, В.В. Математическая модель процессов электронно-лучевой очистки дымовых газов от $S0_2$, NO_x, ПАУ, ЛОС / В.В. Моргунов, А.Л. Файнштейн, А.М. Шкилько // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 3, № 11. – С. 25 - 29

42. Моргунов В.В. Численное моделирование физико-химических процессов, происходящих при электронно-лучевой очистке дымовых газов. Часть 1. Описание компьютерной программы. / В.В. Моргунов, А.М. Шкилько // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2011. – №3. – С. 48-50.

43. Моргунов В.В. Численное моделирование электронно-лучевой очистки дымовых газов. Система N_2 - NO / В.В. Моргунов, А.М. Шкилько, А.Л. Файнштейн // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2012. – № 2. – С. 49-51.

44. Моргунов В.В. Численное моделирование электронно-лучевой очистки дымовых газов. Система N_2–0_2–NO / В.В. Моргунов // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2012. – № 4. – С. 43-48.

45. Моргунов В.В. Численное моделирование электронно-лучевой очистки дымовых газов. Система N_2–0_2–NO–H_20 /

В.В. Моргунов // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2013. – № 1. – С. 67-71.

46. Моргунов В.В. Численное моделирование процессов электронно-лучевой очистки дымовых газов. Система N_2–0_2–NO–$S0_2$–NH_3–H_20–$C0_2$ / В.В. Моргунов // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – 2013. - № 9 (983). – С. 33 - 46.

47. Моргунов В.В. О возможности совместного применения электроннолучевого и фотокаталитического методов очистки дымовых газов / В.В. Моргунов, А.М. Шкилько // Качество технологий и образования: сб. работ. – 2013. – № 3. – С. 48-52.

48. Моргунов В.В. Удосконалення технології електронно-променевого очищення димових газів ТЕС від NO_x, SO_2 на основі результатів чисельного моделювання: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.14.06 – "Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика" / Моргунов Володимир Вікторович; Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України. – Харків, 2015. – 23 с.

49. Пат. 46249А Україна, МПК[8] В 01 D 53/34. Спосіб очистки димових газів / В.В. Соловей, І.В. Стрелков, Г.І. Саніна, О.В. Давидюк, М.В. Сурду (Україна). – опубл. 15.05.02, Бюл. № 5.

50. Соловей В.В. Современные электрофизические технологии в системе водопользования Украины / В.В. Соловей, А.И. Васильев, И.В. Стрелков // Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования: сб. научн. тр. ИПМаш НАНУ. – 2000 – С. 572-575.

51. Левченко В.Ф. Получение водорода в процессе электроимпульсной переработки металла в воде / В.Ф. Левченко // Вопр. атом, науки и техники. Сер. Ядер. техника и технология. – 1989. – Вып. 1. – С. 33-34.

52. Левченко В.Ф. Электроимпульсный метод комплексной переработки материалов / В.Ф. Левченко // Проблемы машиностроения. – 1992. – Вып. 38. – С. 78-86.

53. Панченко Е.М. Химическая кинетика и катализ / Е.М. Панченко, В.П. Лебедев. – М.: Химия, 1985. – 592 с.

54. Райзер Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов / Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1980. – 415 с.

55. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / Под ред. Л.С. Полак.. – М.: Наука, 1971. – 436 с.

56. Русанов В.Д. Физика химически активной плазмы / В.Д. Русанов, А.А. Фридман, Г.В. Шолин // Успехи физ. наук. – 1981. – Т.134, № 2. – С. 201-223.

57. Лазаренко Б.Р. Электролиз при больших плотностях тока / Б.Р. Лазаренко, А.А. Факторович, В.Н. Дураджи // Электрон. обработка материалов. – 1966. – № 4.– С. 3-7.

58. Divers S.V. Spark machining / S.V. Divers // Aircraft Prod. – 1961. – 23, № 12. – P. 37.

59. Хоменко В.И. Способ получения водорода / В.И. Хоменко // Вестник НТУ ″ХПИ″. Химия, химическая технология и экология: сб. научн. трудов. – Харьков: НТУ ″ХПИ″, 2001. – № 3. – С. 236-240.

60. Волченкова Р.А. Связь между теплосодержанием и физико-механическими и эрозионными характеристиками металлов / Р.А. Волченкова // Электрон. обработка материалов. – 1973. – № 4. – С. 58-62.

61. Самсонов Г.В. Анализ данных по износу материала обрабатывающих электродов / Г.В. Самсонов, И.М. Муха // Электрон. обработка материалов. – 1967. – № 3. – С. 3-13.

62. Электроимпульсная обработка металлов / А.Л. Лившиц, А.Т. Кравец, И.Г. Рогачев, А.Б. Сосенко. – М.: Машиностроение, 1967. – 295 с.

63. Наугольных К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой. – М.: Наука, 1971.– 155 с.

64. Давыдов А.Д. Физико-химические основы электроэрозионно-электрохимической размеренной обработки металлов / А.Д. Давыдов, Е. Козак // Электрон. обработка материалов. – 1991. – № 3. – С. 3-13.

65. Пастухов В.Н. Исследование внутренней структуры канала электрического разряда в воде / В.Н. Пастухов // Электронная обработка материалов. – 1982. – № 4. – С. 50-55.

66. Золотых Б.Н. Физические основы электроэрозионной обработки / Б.Н. Золотых, Р.Р. Мельдер. – М.: Машиностроение, 1977. – 42 с.

67. Золотых Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов / Б.Н. Золотых. – М.: Изд-во техн. теор. л-ры, 1953. – 107 с.

68. Намитоков К.К. Некоторые вопросы физики процесса электрической эрозии металлов при низковольтных импульсных разрядах / К.К. Намитоков // Электроискровая обработка металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 56-68.

69. Намитоков К.К. Об агрегатном состоянии, составе и строении продуктов электрической эрозии металлов / К.К. Намитоков // Физические основы электроискровой обработки материалов. – М.: Наука, 1966. – С. 86-108.

70. Золотых Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов / Б.Н. Золотых // Электроискровая обработка металлов. – М.: Изд-во АН СССР.– 1957. – С. 38-69.

71. Золотых Б.Н. О природе передачи энергии электродам в импульсном режиме при малых промежутках / Б.Н. Золотых // Электрические контакты. – М.-Л.: Энергия, 1964. – С. 5-20.

72. Соловей В.В. Механизм образования водорода при воздействии импульсных электрических разрядов на систему «металл-водород» / В.В. Соловей, В.И. Хоменко // Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования: сб. науч. трудов ИПМаш НАНУ. – 2003. – Т.1. – С. 255-258.

73. Соловей В.В. Энерго-массоперенос в электроимпульсном процессе получения водорода / В.В. Соловей, В.И. Хоменко // Вестник НТУ «ХПИ». Тематический выпуск: Химия, химическая технология и экология. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – № 52. – С. 84-90.

74. Левченко В.Ф. Исследование процесса получения водорода в системе металл-вода под действием импульсных электрических разрядов / В.Ф. Левченко, В.И. Хоменко. – Харьков, 1987. – 28 с. – (Препринт / АН УССР. Ин-т пробл. машиностроения; 250).

75. Золотых Б.Н. Физические основы электрофизических и электрохимических методов обработки / Б.Н. Золотых. – М.: Мин-во высш. образ. РСФСР, 1975. – 106 с.

76. Соловей В.В. Влияние энерготехнологических параметров на генерацию водорода в электроимпульсном процессе / В.В. Соловей, В.И. Хоменко, Ю.Ф. Шмалько // Проблемы машиностроения. – 2002. – № 3. – С. 64-67.

77. Соловей В.В. Образование водорода в процессе воздействия импульсных электрический разрядов на систему «металл-вода» / В.В. Соловей, В.И. Хоменко, Ю.Ф. Шмалько // Вісник Харківського інституту соціального прогресу. Сер.: Екологія, техногенна безпека і соціальний прогрес. – 2002. – Вип. 1. – С. 268-271.

78. Соловей В.В. Генерация водорода из воды в электрокипящем слое / В.В. Соловей, В.И. Хоменко // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2002. – Вып. 18. – С. 42-44.

79. Пат. 64286А Україна, МКИ^7 С 01 В 3/08. Спосіб одержання водню / В.В. Соловей, В.І. Хоменко (Україна). – опубл. 16.02.2004 р., Бюл. № 2.

80. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

81. Горбачев А.К. Исследование процесса электролиза воды со щелочными электролитами при высоких плотностях тока / А.К. Горбачев, В.В. Рублевский, В.П. Бочин // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т.70, № 1. – С. 196-199.

82. Горбачев А.К. Основы технологии электролиза водных растворов без выделения металлов: учеб. пособие / А.К. Горбачев. – Киев: УМК ВО, 1991. – 140 с.

83. Коровин В.Н. Электрохимическая энергоустановка на основе топливных элементов: состояние и перспективы / В.Н. Коровин // Теплоэнергетика. – 1994. – № 1. – С. 22-26.

84. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.

85. Соловей В.В. Влияние режимных факторов на эффективность электролизера высокого давления / В.В. Соловей, А.С. Жиров, А.А. Шевченко // Совершенствование турбоустановок методами математического и физического моделирования: сб. науч. трудов ИПМаш НАНУ. – 2003. – Т.1. – С. 250-254.

86. Повышение эффективности процесса генерации водорода в электролизерах с газопоглощающим электродом / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, И.А. Воробьева, В.М. Семикин, С.А. Каверсун // Вестник ХНАДУ: сб. научн. тр. – Харьков: Изд-во ХНАДУ. – Вып. 43. – 2008.– С. 69-72.

87. Соловей В.В. Использование газопоглощающего электрода в электрохимической системе получения водорода и кислорода высокого давления / В.В. Соловей, А.А. Шевченко // 6 Международный симпозиум «ВЭБ-МПГ-2009»: сб. трудов (5-6 ноября 2009 г., г. Москва, МИРЭА). – 2009. – С. 52-65.

88. Повышение эффективности теплофизических и электрохимических процессов при генерации водовода високого давления / В.В. Соловей, О.В. Кравченко, А.А. Шевченко, Зипунников Н.Н. // Доклады международ. практич. конф. «Перспективы использования альтернативных и возобновляемых источников энергии в Украине» (REU 2013, 9-13 сентября 2013 г., г. Судак, Украина). – 2013. – С.135-138.

89. Соловей В.В. Исследование эффективности электродных материалов в электролизных системах с раздельным циклом генерации газов / В.В. Соловей, Н.Н. Зипунников,

А.А. Шевченко // Проблемы машиностроения. – 2015. – Т. 18, №2. – С.72-76.

90. Hydrogen technology of energy storage making use of wind power potential / V.V. Solovey, L. Kozak, A. Shevchenko, M. Zipunnikov, R. Campbell, F. Seamon // Проблемы машиностроения. – 2017. – Т.20, № 1. – С. 62-68.

91. Пат. 29852 Україна, МКИ[6] С 25 В 1/40. Пристрій для одержання водню і кисню високого тиску / О.С. Жиров, В.С. Плічко, В.В. Соловей, О.О. Макаров (Україна). – № 97084338; заявл. 21.08.97; опубл. 15.11.00, Бюл. № 6. – 4 с.

92. Пат. 29853 Україна, МКИ[6] С 25 В 1/12, С 25 В 11/03. Пристрій для одержання водню / О.С. Жиров, В.В. Соловей, О.О. Макаров (Україна). – № 97084339; заявл. 21.08.97; опубл. 15.11.00, Бюл. № 6. – 3 с.

93. Пат. 40864 Україна, МКИ[7] С 01 В 3/32. Спосіб одержання водню високого тиску і пристрій для його здійснення / О.С. Жиров, В.В. Соловей, О.О. Макаров (Україна). – № 2000084918; заявл. 18.08.00; опубл. 15.08.01, Бюл. № 7. – 5 с.

94. Пат. 18579 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02, С 25 В 11/00. Пристрій для одержання водню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200605150; заявл. 10.05.06; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11. – 3 с.

95. Пат. 21046 Україна, МПК[8] F 16 K 31/02. Електромагнітний розподільний пристрій / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200610239; заявл. 25.09.06; опубл. 15.02.07, Бюл. № 2. – 3 с.

96. Пат. 24199 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02, С 25 В 1/04. Спосіб одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200700381; заявл. 15.01.07; опубл. 25.06.07, Бюл. № 9. – 3 с.

97. Пат. 29392 Україна, МПК[8] С 25 В 11/00. Пристрій для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко , О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200710541; заявл. 24.09.07; опубл.10.01.08, Бюл. № 1. – 4 с.

98. Пат. 84350 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02, С 25 В 11/00. Спосіб одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200700340; заявл. 15.01.07; опубл. 10.10.08, Бюл. № 19. – 3 с.

99. Пат. 87201 Україна, МПК[9] С 25 В 1/02, С 25 В 1/04, С 25 В 1/12. Пристрій для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200710542; заявл. 24.09.07; опубл. 25.06.09, Бюл. № 12. – 4 с.

100. Пат. 36714 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02. Електролізна установка для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200804679; заявл. 11.04.08; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21. – 5 с.

101. Пат. 86329 Україна, МПК[9] С 25 В 1/02, С 25 В 9/04. Електролізна установка для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200804682; заявл. 11.04.08; опубл. 10.04.09, Бюл. № 7. – 5 с.

102. Пат. 90421 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02, С 25 В 1/04, С 25 В 1/12. Електролізна установка для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, О.І. Івановський, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 200905223; заявл. 25.05.09; опубл. 26.04.10, Бюл. № 8. – 5 с.

103. Пат. 98705 Україна, МПК[8] С 25 В 1/02, С 25 В 1/04. Спосіб роботи електролізної установки для одержання водню і кисню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, О.С. Жиров, О.О. Макаров (Україна). – № 201013742; заявл. 19.11.10; опубл. 11.06.12, Бюл. № 11. – 7 с.

104. Пат. 103681 Україна, МПК[8] С 25 В 1/12, С 25 В 11/03. Пристрій для одержання водню високого тиску / В.В. Соловей, А.А. Шевченко, А.Л. Котенко, О.О. Макаров (Україна). – № 201115332; заявл. 26.12.11; опубл. 11.11.13, Бюл. № 21. – 7 с.

105. Научные основы создания газотурбинных установок с термохимическим сжатием рабочего тела / Ю.М. Мацевитый,

В.В. Соловей, В.Н. Голощапов, А.В. Русанов; НАН Украины, Институт проблем машиностроения. – Киев: Наук.думка, 2011. – 251 с.

106. Соловей В.В. Термодинамічні та теплофізичні основи перетворювання енергії в метало гідридних установках / В.В. Соловей, Н.А. Чорна // Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях, за ред. В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – Київ: «КІМ», 2015. – С. 273-278.

Перелік джерел до глави 4

1. Solovey V. Autonomous energy technological complex with hydrogen as the secondary energy carrier / V. Solovey, M. Muminov, A. Basteev // International Scientific Journal «Alternative Energy and Ecology». – 2004. – № 1(9). – P. 60-64.

2. Muminov M. Autonomous Energy Technological Complex with Hydrogen as the Secondary Energy Carrier / M. Muminov // HYPOTHESIS-1V (Hydrogen Power – Theoretical and Engineering Solutions) (September 09 – 14, 2001, Germany). – Stralsund, 2001. – P. 108-112.

3. Шевченко А.А. Ветроэнергетическая установка с водородным накопителем энергии / А.А. Шевченко, И.А. Воробьева, В.А. Попок // Компрессорное и энергетическое машиностроение. – 2011. – № 3(21). – С. 15-18.

4. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Д.Ю. Гамбург, В.П. Семенов, Н.Ф. Дубовкин, Л.Н. Смирнова; под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.

5. Проблемы применения водорода в энергетике / Ю.Н. Шалимов и др. // ISJAEE. – 2005. – № 7. – С. 21-28.

6. Veziroglu T.N. Hydrogen energy system as a permanent solution to global energi-environmental problems / T.N. Veziroglu // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – № 1. – С. 8-18.

7. Водород в металлах. В 2 т. Т.2 / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – 430 с.

8. Варламов Г.Б. Сучасні тенденції підвищення екологічної безпеки об’єктів теплоенергетики / Г.Б. Харламов, Г.М. Любчик, І.В. Оліневич // Енергетика та електрифікація. – 2008. – № 10. – С. 11-14.

9. Енергетичні ресурси та потоки / під заг. ред. А.К. Шидловського. – Київ: Українські енциклопедичні знання, 2003. – 472 с.

10. Варламов Г.Б. Использование методов технологического предвидения для анализа ресурсных и экологических проблем энергопотребления / Г.Б. Варламов, Г.Н. Любчик // Инновационное развитие топливно-энергетического комплекса: проблемы и возможности, под. ред. Г.К. Вороновского, И.В. Недина. – Киев: Знання України, 2004. – С. 55-63.

11. Сучасні виклики техногенно-екологічній безпеці теплоенергетики / Г.Б. Харламов, Г.М. Любчик, І.В. Оліневич, Г.В. Лисиченко // Енергетика та електрифікація. – 2007. – № 6. – С. 31-34.

12. Перспективы использования водородных технологий для замены природного газа и мазута на твердотопливных ТЭС Украины / Ю.М. Мацевитый и др. // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2006. – № 9. – С. 10-18.

13. Мацевитый Ю.М. Применение водородных технологий для повышения энергоэффективности энергоблоков ТЭС в условиях дефицита природного газа / Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, П.М. Канило // Вестник инж. академии Украины. – 2007. – № 2. – С. 148-152.

14. Повышение энергоэффективности работы турбоустановок ТЭС и ТЭЦ путем модернизации, реконструкции и совершенствования режимов их эксплуатации / Ю.М. Мацевитый и др. – Киев: Наук. думка, 2008. – 366 с.

15. Ольховский Г.Г. Применение новых технологий при техническом перевооружении угольных ТЭС / Г.Г. Ольховский, А.Г. Тумановский // Теплоэнергетика. – 2003. – № 9. – С. 7-18.

16. Корчевой Ю.П. Экологически чистые угольные технологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал.– Киев: Наук. думка, 2004.– 187 с.

17. Степанов А.В. Достижения энергетики и защита окружающей среды / А.В. Степанов, В.П. Кухарь. – Киев: Наук. думка, 2004. – 207 с.

18. Дунаевская Н.И. Влияние термохимической подготовки на свойства высокозольного антрацита при его факельном сжигании: Дис. … кандидата техн. наук: 05.14.04. – Киев, 1999. – 190 с.

19. Альтернативные технологии сжигания низкореакционных углей в теплоэнергетических установках без дополнительного использования мазута или природного газа / П.М. Канило, Д.М. Ваврив, В.В. Соловей и др. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2006.– № 10(36). – С. 82-90.

20. Водородно-кислородно-плазменные технологии сжигания низкореакционных энергоносителей / П.М. Канило, В.В. Соловей, В.Е. Костюк, К.В. Костенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2007. – № 1. – С. 57-64.

21. Технологии сжигания низкосортных углей в энергоустановках без дополнительного использования мазута или природного газа / П.М. Канило, Д.М. Ваврив, В.В. Соловей и др. // Пробл. машиностроения. – 2007. – Т.10, № 1. – С. 91 – 98.

22. А.с. 1067297 СССР, МКИ^3 F02C. Горелочное устройство / П.М Канило, В.В. Соловей, А.В. Бастеев и др. – № 3482588/24-06; Заявл. 11.08.82; Бюл. № 2, 1983. – С. 67.

23. Исследование СВЧ-плазменной технологии сжигания низкосортных углей / В.И. Казанцев, Д.М. Ваврив, П.М. Канило и др. // Теплоэнергетика. – 2002. – № 12. – С. 39-44.

24. Исследования процесса сжигания угольной пыли в экспериментальной СВЧ-плазменной горелке / Д.М.Ваврив, П.М.Канило, В.Е.Костюк и др. // Проблемы машиностроения. – 2005. – Т.8, № 3. – С. 79-86.

25. Численное исследование термохимической подготовки высокозольного угля путем его нагрева продуктами сгорания природного газа и водорода в обогащенном кислородом воздухе / В.В. Соловей, П.М. Канило, А.В. Кошельник, В.Е. Костюк // Вісник Національного технічного університету „ХПІ”. Тем. випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – 2009. – № 24. – С. 75-86.

26. Пат. 86036 Україна, МПК11. F23C99/00. Спосіб спалювання низькосортного вугілля і пристрій для його здійснення / Ю.М. Мацевитий, П.М. Каніло, В.В. Соловей та ін. (Україна); ІПМаш НАН України. – № U2006 03982; заявл. 10.04.06; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.

27. Кроу Д. Численные модели течений газа с небольшим содержанием частиц / Д. Кроу // Теоретические основы инженерных расчетов . – 1982. – № 32. – С. 114-122.

28. Magnussen B.F. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion / B.F. Magnussen, B.H. Hjertager // Proc. 16th Int. Symp. on Combustion. – 1976. – P. 747-775.

29. Launder B.E. Lectures in Mathematical Models of Turbulence / B.E. Launder, D.B. Spalding // Academic Press, London, England. – 1972. – P. 15 – 22.

30. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1978. – 736 с.

31. Badzioch S. Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles. / S. Badzioch, P.G.W. Hawksley // Ind. Eng. Chem. Process Design and Development. – 1970. – № 9. – P. 521-530.

32. Vandoormaal J.P. Enhancements of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flows / J.P. Vandoormaal, G.D. Raithby // Numer. Heat Transfer. – 1984. – № 7. – P. 147-163.

33. Водород в двигателях газотурбинного типа и энерготехнологических установках / П.М. Канило, В.В. Соловей, В.Е. Костюк, К.В. Костенко // Проблемы машиностроения. – 2007. – Т.10, № 4. – С. 26-32.

34. Канило П.М. Термохімічне перетворення пиловугільного палива у НВЧ-плазмі / П.М. Канило, І.М. Колупаєв, К.В. Костенко // Двигатели внутреннего сгорания. – 2007. – № 1. – С. 147-149.

35. Угольно-водородные парогазовые комплексы с дополнительным производством синтетических топлив / П.М. Канило, В.В. Соловей, В.Е. Костюк, К.В. Костенко // Проблемы машиностроения. – 2009. – Т.12, №4. – С. 64-72.

36. Lundel J.H. Graphite ablation at high temperatures / J.H. Lundel, R.R. Dickey // AIAA Paper. – 1971. – № 71-418. – P. 87.

37. Законы горения / Под общ. ред. Ю.В. Полежаева. – М.: Энергомаш, 2006. – 352 с.

38. Анфилюв Н.А. Горение графита в потоке воздуха при высоких температурах / Н.А. Анфилюв // Известия АН СССР. Механика и машиностроение. – 1964. – № 5. – С. 3.

39. Бояринцев В.И. Исследование разрушения углеродографитовых материалов при высоких температурах / В.И. Бояринцев, Ю.В. Звягин // ТВТ. – 1975. – Т.13. № 5. – С. 1045.

ЗМІСТ

Н а у к о в е в и д а н н я

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАШИНОБУДУВАННЯ
ім. А.М. ПІДГОРНОГО НАН України

РУСАНОВ Андрій Вікторович
СОЛОВЕЙ Віктор Васильович
ЗІПУННІКОВ Микола Миколайович
ШЕВЧЕНКО Андрій Андрійович

Українською мовою

Харків, видавництво «Технологічний центр», 2018

Технічний редактор В.М. Семикін
Комп'ютерна верстка В.В. Інкуліс

Підписано до друку 28.11.2018 р. Формат 60×84/16
Папір офсетний. Гарнітура Таймс Нью Роман. Друк цифровий.
Умов. друк. арк. 21. Тираж 300 прим. Замов. № 5м-2018.
Ціна договірна.

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК № 4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4